

YENİ BİYOBOZUNUR POLİMER KONJUGATLARI SENTEZİ

KÜBRA ARICI


**Karabük Üniversitesi
Fen bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır.**

KARABÜK

Şubat 2018

KÜBRA ARICI tarafından hazırlanan “YENİ BİYOBOZUNUR POLİMER KONJUGATLARI SENTEZİ” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Çiğdem KADI
Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı



Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir. 15/02/2018

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Prof. Dr. Şadi ŞEN (BEÜ)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Çiğdem KADI (KBÜ)

Üye : Prof. Dr. Mustafa ER (KBÜ)



...../...../2018

KBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof.Dr Filiz ERSÖZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdür V.





“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Kübra ARICI

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YENİ BİYOBOZUNUR POLİMER KONUGATLARI SENTEZİ

Kübra ARICI

**Karabük Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı:
Yrd.Doç.Dr Çiğdem KADI
Şubat 2018, 93 sayfa**

Bu çalışmada ilk olarak, soya yağının otooksidasyon ile polimerleştirilmesi (PSb-ox) ve polietilen glikol (PEG 400) kullanılarak $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ katalizörlüğünde soya yağının hidrosilasyonu gerçekleştirilmiştir. Okside edilmiş polimerik soya yağının epoksit grupları polietilen glikol (PEG 400) ile hidrosil uçlara dönüştürülmesi sonucu suda çözünür amfifilik kopolimerler elde edilmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında ise, farklı ağırlık oranlarında hidrosilli soya yağı kopolimerinin Toluen 2,4 Diizosiyanat (TDI) ile reaksiyona girmesi sonucu poliüretan elde edilmiştir.

Elde edilen amfifilik kopolimerler ve poliüretanlar fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre (FTIR), nükleer manyetik rezonans (H-NMR), jel geçirgenlik Kromatografisi (GPC), diferansiyel termal analiz (DTA), ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) metodları kullanılarak karakterize edilmiştir.

İlave olarak çapraz bağ oluşturmuş poliüretanlar için belirli zaman aralıklarında sudaki % şişme oranlarına bakılmıştır.

Karakterizasyon sonucu soya yağının plastikleştirici etkisi ile poliester ve aromatik diaminlerin oluşturduğu yumuşak blokların bulunduğu, poliüretanlara uygulanan % şişme testleri ile sert blokların da yer aldığı gözlenmiştir.

Sonuç olarak otookside edilmiş ve hidroksillendirilmiş polimerik soya yağı asitlerinden çevre dostu biyobozunur poliüretan elde edilmiştir.

Anahtar Sözcükler : Otooksidasyon, Soya Yağı, Polietilen Glikol, Diizosiyanat,
Poliüretan, Biyobozunur Polimer

Bilim Kodu : 201.1.118

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

NEW BIODEGRADABLE POLYMER CONJUGATES SYNTHESIS

Kübra ARICI

Karabük University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Thesis Advisor:

Yrd.Doç.Dr Çiğdem KADI

February 2018, 93 pages

First of all in this study, polymerization of soybean oil by autoxidation (PSb-ox), and hydroxylation of soybean oil by using polyethylene glycol (PEG 400) as well as $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in the role of the catalyst have been performed. As a result of the transformation of oxidized polymeric soybean oil into hydroxyl terminations by using polyethylene glycol (PEG 400), water-soluble amphiphilic copolymers have been obtained.

In the second leg of the study, polyurethane has been obtained as a result of chemical reaction of soybean oil copolymer with hydroxyl, which had different weight ratios, and TDI Toluene 2,4 Diisocyanate (TDI). Obtained amphiphilic copolymers and polyurethanes have been characterized by using the methods of Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Nuclear Magnetic Resonance ($^1\text{H-NMR}$), Gel Permeation Chromatography (GPC), Differential Thermal Analysis (DTA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC).

In addition to this, in water % swell ratio has been examined periodically for the polyurethanes, which created a crosslink.

As a result of the characterization, it has been observed that polyester and aromatic diamines with the plasticizer effect of soya oil have created soft blocks as well as the firm blocks, which have been located after the applied % swell ratio tests.

Consequently, eco-friendly biodegradable polyurethane has been obtained from the auto-oxidized and hydroxylated polymeric soya oil acids.

Key Words : Autooxidation, Soybean oil, Polyethylene Glycol, Diisocyanate,
Polyurethane, Biodegradable Polymer

Science Code : 201.1.118

TEŞEKKÜR

Bu tez alıőmasının yűrűtűlmesinde, deęerli bilgi birikiminden yararlandıęım ve bu bilgilendirme ile çalıőmamı bilimsel temellerin dıőına çıkmadan Őekillendiren Bűlent Ecevit Ŭniversitesi Fen Fakűltesi Kimya Bűlűmű Őđretim űyesi Prof.Dr. Baki HAZER'e teőekkűrlerimi sunarım.

Çalıőmam boyunca yardım, bilgi, ve tecrűbeleri ile sűrekli destek olan baőta Yrd.Doç.Dr ıędem KADI ve K.B.Ŭ Fen Fakűltesi Kimya Bűlűmű Őđretim űyelerine teőekkűr ederim.

Deneysel çalıőmalarım boyunca yapılan analizler için, KBŬ Demir elik Enstitűsű, Çankırı Karatekin Ŭniversitesi'ne ve ODTŬ'ye teőekkűr ederim.

KBŬ-BAP-YL-022 kodlu yűrűttűęűműz araőtırma projesi için maddi desteęinden dolayı BAP'a teőekkűrlerimi sunarım.

Bűtűn hayatım boyunca bana her zaman moral ve destek veren, varlıklarını her zaman yanımda hissettięim sevgili aileme ve űzellikle teyzem Gűlbahar DEMİR ve kuzenim Betűl DEMİR'E sonsuz teőekkűrlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	3
POLİMERLER.....	3
2.1. POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ.....	4
2.1.1. Katılma (zincir) polimerizasyon	4
2.1.1.1. Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu.....	5
2.1.2. İyonik Polimerizasyon	7
2.1.3. Kondensasyon Polimerizasyonu	8
2.2. BİTKİSEL YAĞLAR.....	9
2.2.1. Yağ Asitleri.....	10
2.2.1.1. Doymuş Yağ Asitleri	10
2.2.1.2. Doymamış Yağ Asitleri	11
2.2.2. Yağların Otoksidasyonu	12
2.2.3. Yağ Bazlı Polimerler	13
2.2.4. Soya Yağı.....	16
2.2.4.1. Soya Yağında Bulunan Bazı Yağ Asitlerinin Özellikleri	16
2.2.4.2. Soya Yağı Bazlı Polimerler	18

	<u>Sayfa</u>
2.2.5. Poliüretanlar.....	20
BÖLÜM 3	26
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	26
3.1. KULLANILAN MALZEMELER.....	26
3.2. KULLANILAN CİHAZ VE MAKİNALAR.....	28
3.2.1. Vakum Etüv	28
3.2.2. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR)	28
3.2.3. Nükleer Manyetik Rezonans Spektrofotmetresi (NMR)	29
3.2.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC).....	29
3.2.5. Termogravimetrik Analiz (TGA)	29
3.2.6. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC).....	29
3.3. DENEYLERİN YAPILIŞI	30
3.3.1. Soya Yağının Otoksidasyonu	30
3.3.2. Otokside Soya Yağının PEG 400 ile Hidroksillendirilmesi	30
3.3.8. Poliüretan Sentezi	31
3.3.9. Şişme Deneyleri.....	32
BÖLÜM 4	33
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	33
4.1. OTOOKSİDE SOYA YAĞININ HİDROKSİLLENMESİ SONUÇLARI ...	33
4.2. POLİÜRETAN SENTEZİ VE SONUÇLARI	35
4.3. SPEKTRAL ÖZELLİKLER	38
4.3.1. FT-IR Analizleri	38
4.3.2. ¹ H NMR Analizleri	41
4.4. TERMAL ÖZELLİKLER	44
4.4.1. TGA Analizleri	45
4.4.2. DSC Analizleri.....	49
4.5. ŞİŞME TESTLERİ.....	51
BÖLÜM 5	53
SONUÇLAR	53

	<u>Sayfa</u>
KAYNAKLAR	56
EK AÇIKLAMALAR A. FT-IR SPEKTRUMLARI	65
EK AÇIKLAMALAR B. H NMR SPEKTRUMLARI	74
EK AÇIKLAMALAR C. GPC KROMATOGRAMLARI.....	77
EK AÇIKLAMALAR D. TGA ANALİZLERİ.....	80
EK AÇIKLAMALAR E. DSC ANALİZLERİ.....	87
ÖZGEÇMİŞ	93



ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2. 1. Bazı monomerlerin polimerizasyonu.....	5
Şekil 2. 2. Serbest radikal polimerizasyonunun başlama basamağı.....	5
Şekil 2. 3. Serbest radikal polimerizasyonunun büyüme basamağı.....	6
Şekil 2. 4. Sonlanma basamağının birleşme ile sonlanma reaksiyonu.....	7
Şekil 2. 5. Sonlanma basamağının orantsız sonlanma reaksiyonu.....	7
Şekil 2. 6. Kondensasyon polimerizasyonu.....	8
Şekil 2. 7. Kondensasyon polimerizasyonunun halka açılma polimerizasyonu.....	9
Şekil 2. 8. Gliserit oluşumu.....	10
Şekil 2. 9. Otooksidasyon reaksiyonu.....	12
Şekil 2. 10. Otooksidasyon mekanizması.....	13
Şekil 2. 11. Linoleik asit yapısı.....	16
Şekil 2. 12. Oleik asit yapısı.....	17
Şekil 2. 13. Linolenik asit yapısı.....	17
Şekil 2. 14. Palmitik asit yapısı.....	1
Şekil 2. 15. Stearik asit yapısı.....	18
Şekil 3. 1. Vakum etüv ve pompası.....	28
Şekil 3. 2. Otookside soya yağının görünüşü.....	30
Şekil 3. 3. Hidroksile soya yağı polimerinin görünüşü.....	31
Şekil 3. 4. Elde edilen poliüretanların görünüşü.....	32
Şekil 4. 1. Polimerik otookside soya yağı (PSb-ox).....	34
Şekil 4. 2. Polimerik otookside soya yağının hidroksillenme reaksiyonu.....	34
Şekil 4. 3. Poliüretan sentezi.....	36
Şekil 4. 4. Otookside soya yağı polimerinin FT-IR spektrumu.....	39
Şekil 4. 5. Hidroksile soya yağı FT-IR spektrumu (PSb-OH-1-B).....	39
Şekil 4. 6. Hidroksile soya yağı FT-IR spektrumu (PSb-OH-1-A).....	40
Şekil 4. 7. Poliüretan FT-IR spektrumu (PU-1-B).....	40
Şekil 4. 8. Otookside soya yağı polimerinin ¹ H NMR spektrumu.....	42
Şekil 4. 9. Hidroksile soya yağı ¹ H NMR spektrumu (PSb-OH-1-B).....	42

Sayfa

Şekil 4. 10. Hidroksile soya yağı ¹ H NMR spektrumu (PSb-OH-1-A).	43
Şekil 4. 11. Poliüretan ¹ H NMR spektrumu (PU-1-A).	43
Şekil 4. 12. Ootokside soya yağı polimeri (PSb-ox) TGA analizi.	45
Şekil 4. 13. Hidroksile soya yağı kopolimeri (PSb-OH-2) TGA analizi.	45
Şekil 4. 14. Hidroksile soya yağı kopolimeri (PSb-OH-1-A) TGA analizi.	46
Şekil 4. 15. Poliüretan (PU-2) TGA analizi.	46
Şekil 4. 16. Poliüretan (PU-1-A) TGA analizi.	47
Şekil 4. 17. Soya yağı polimeri, hidroksile soya yağı kopolimeri ve poliüretan TGA eğrileri	48
Şekil 4. 19. Hidroksile soya yağı kopolimerleri (PSb-OH-3) DSC analizi.	49
Şekil 4. 18. Ootokside soya yağı polimeri (PSb-ox) DSC analizi.	49
Şekil 4. 20. Hidroksile soya yağı kopolimeri (PSb-OH-4-2) DSC analizi.	50
Şekil 4. 21. Poliüretan (PU-1-B) DSC analizi.	50
Şekil 4. 22. Poliüretanların sudaki yüzde şişme oranları.	52
Şekil Ek A. 1. Hidroksile soya yağı FT-IR spektrumu (PSb-OH-2).	66
Şekil Ek A. 2. Hidroksile soya yağı FT-IR spektrumu (PSb-OH-3).	66
Şekil Ek A. 3. Hidroksile soya yağı FT-IR spektrumu (PSb-OH-4).	67
Şekil Ek A. 4. Hidroksile soya yağı FT-IR spektrumu (PSb-OH-1-1).	67
Şekil Ek A. 5. Hidroksile soya yağı FT-IR spektrumu (PSb-OH-2-1).	68
Şekil Ek A. 6. Hidroksile soya yağı FT-IR spektrumu (PSb-OH-3-1).	69
Şekil Ek A. 7. Hidroksile soya yağı FT-IR spektrumu (PSb-OH-4-1).	69
Şekil Ek A. 8. Hidroksile soya yağı FT-IR spektrumu (PSb-OH-4-2).	70
Şekil Ek A. 9. Poliüretan FT-IR spektrumu (PU-2-B).	70
Şekil Ek A. 10. Poliüretan FT-IR spektrumu (PU-3-B).	70
Şekil Ek A. 11. Poliüretan FT-IR spektrumu (PU-4-B).	71
Şekil Ek A. 12. Poliüretan FT-IR spektrumu (PU-1-1).	71
Şekil Ek A. 13. Poliüretan FT-IR spektrumu (PU-2-1).	73
Şekil Ek A. 14. Poliüretan FT-IR spektrumu (PU-3-1).	73
Şekil Ek A. 15. Poliüretan FT-IR spektrumu (PU-4-1).	74
Şekil Ek A. 16. Poliüretan FT-IR spektrumu (PU-4-2).	74
Şekil Ek B. 1. Hidroksile soya yağı ¹ H NMR spektrumu (PSb-OH-3-1).	76
Şekil Ek B. 2. Hidroksile soya yağı ¹ H NMR spektrumu (PSb-OH-4-1).	77

Sayfa

Şekil Ek B. 3. Hidroksile soya yağı ¹ H NMR spektrumu (PSb-OH-4-2).	77
Şekil Ek C. 1. Hidroksile soya yağı GPC termogramı (PSb-OH-2-1).	79
Şekil Ek C. 2. Hidroksile soya yağı GPC termogramı (PSb-OH-3-1).	79
Şekil Ek C. 3. Hidroksile soya yağı GPC termogramı (PSb-OH-4-2).	80
Şekil Ek D. 1. Hidroksile soya yağı kopolimeri TGA analizi (PSb-OH-1-1).	82
Şekil Ek D. 2. Hidroksile soya yağı kopolimeri (PSb-OH-2-1) TGA analizi.	82
Şekil Ek D. 3. Hidroksile soya yağı kopolimeri (PSb-OH-4-1) TGA analizi.	83
Şekil Ek D. 4. Poliüretan (PU-2) TGA analizi.	83
Şekil Ek D. 5. Poliüretan (PU-3) TGA analizi.	84
Şekil Ek D. 6. Poliüretan (PU-4) TGA analizi.	84
Şekil Ek D. 7. Poliüretan (PU-1-1) TGA analizi.	85
Şekil Ek D. 8. Poliüretan (PU-2-1) TGA analizi.	85
Şekil Ek D. 9. Poliüretan (PU-3-1) TGA analizi.	86
Şekil Ek D. 10. Poliüretan (PU-4-1) TGA analizi.	86
Şekil Ek D. 11. Poliüretan (PU-4-2) TGA analizi.	87
Şekil Ek E. 1. Hidroksile soya yağı kopolimeri (PSb-OH-1-1) DSC Analizi.	89
Şekil Ek E. 2. Hidroksile soya yağı kopolimeri (PSb-OH-2-1) DSC analizi.	89
Şekil Ek E. 3. Hidroksile soya yağı kopolimeri (PSb-OH-2-B) DSC analizi.	90
Şekil Ek E. 4. Hidroksile soya yağı kopolimeri (PSb-OH-3-B) DSC analizi.	90
Şekil Ek E. 5. Hidroksile soya yağı kopolimeri (PSb-OH-4-1) DSC analizi.	90
Şekil Ek E. 6. Poliüretan (PU-2) DSC analizi.	91
Şekil Ek E. 7. Poliüretan (PU-4) DSC analizi.	91
Şekil Ek E. 8. Poliüretan (PU-4-1) DSC analizi.	91
Şekil Ek E. 9. Poliüretan (PU-4-2) DSC analizi.	92

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3. 1. Soya yağı içeriği.	26
Çizelge 3. 2. PEG 400 özellikleri.....	26
Çizelge 3. 3. Toluen 2,4 diizosiyanat (TDI) özellikleri.	27
Çizelge 4. 1. Amfifilik kopolimer eldesi deneysel oran ve sonuçları.	35
Çizelge 4. 2. Poliüretan sentezi deneysel çalışma oran ve sonuçları.	37
Çizelge 4. 3. Termal analiz sonuçları.....	44
Çizelge 4. 4. Poliüretanların sudaki yüzde şişme oranları.	51

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

°C	: Santigrat derece
ml	: Mililitre
M_n	: Sayıca ortalama molekül ağırlığı
M_w	: Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
MWD	: Molekül ağırlığı dağılımı
R^*	: Serbest Radikal

KISALTMALAR

FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi)
NMR	: Nuclear Magnetic Resonance (Nükleer Manyetik Rezonans)
DTA	: Differential Thermal Analysis (Diferansiyel Termal Analiz)
TGA	: Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)
DSC	: Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri)
GPC	: Gel Permeation Chromatography (Jel Geçirgenlik Kromatografisi)
T_g	: Camı Geçiş Sıcaklığı
T_m	: Erime Sıcaklığı
T_d	: Bozunma Sıcaklığı
PSb-ox	: Polimerik Soya Yağı
PEG 400	: Polietilen Glikol
Standart PEG 400	: Standart Polietilen Glikol
PSb-OH-1-A	: Standart PEG 400'ün ½ Oranında Soya Yağı İçeren Polimer
PSb-OH-1-B	: PEG 400 'ün ½ Oranında Soya Yağı İçeren Polimer

PSb-OH-2	: PEG 400 ile Eşit Miktarda Soya Yağı İçeren Polimer
PSb-OH-3	: PEG 400 'ün İki Katı Oranında Soya Yağı İçeren Polimer
PSb-OH-4	: PEG 400 'ün Dört Katı Oranında Soya Yağı İçeren Polimer
PSb-OH-1-1	: Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O 'in Yarıya Düşürülmesi ile PEG 400 'ün ½ Oranında Soya Yağı İçeren Polimeri
PSb-OH-2-1	: Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O 'in Yarıya Düşürülmesi ile PEG 400 'ün Eşit Miktarda Soya Yağı İçeren Polimeri
PSb-OH-3-1	: Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O 'in Yarıya Düşürülmesi ile PEG 400 'ün İki Katı Oranında Soya Yağı İçeren Polimeri
PSb-OH-4-1	: Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O 'in Yarıya Düşürülmesi ile PEG 400 'ün Dört Katı Oranında Soya Yağı İçeren Polimeri
PU-OH-4-2	: Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O 'in ¼ 'üne Düşürülmesi ile PEG 400'ün Dört Katı Oranında Soya Yağı İçeren Polimeri
PU	: Poliüretan
PU-1-A	: Standart PEG 400 içeren Soya Yağı Polimerinden Poliüretan Sentezi
PVC	: Poli(vinil klorür)
PCL	: Polikaprolakton
PTH	: Poli (Tetrahidrofuran)
PDMS	: Poli (Dimetilsiloksan)
PMDI	: Polimerik Difenilmetan Diizosiyanat
PLLA	: Poli (L-Laktid)
PTMC	: Poli (Trimetilen Karbonat)
PPG	: Polipropilen Glikol
PNIPAM	: Poli (N-İzopropilakrilamid)
PLina	: Peroksidize Linoleik Asit
PLin1	: Peroksidize Linoleneik Asit
UV	: Ultraviyole
BST	: Tris (4-Vinil Fenil Boroxin)
BF ₃ .OEt ₂	: Boron Triflorür Dietil Eterat

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Günlük hayatta polimerler pek çok alanda karşımıza çıkmaktadır. Poli(vinil klorür), teflon, plastik kaplar, naylon ürünler, lastikler, verilebilecek en temel örneklerdir.

Petrol esaslı polistiren, polipropilen, polietilen, poli(metil metakrilat), ve poli(vinil klorür) gibi sentetik polimerler her yıl tonlarca üretilmekte ve bu sentetik polimerlerin bir kısmı paketlenme malzemesi olarak kullanılıp, kalanı da atık olarak çöp toplama alanlarına bırakılarak bulunduğu iklim şartlarına bağlı olarak toprağa karışmaktadır. Ancak bu sentetik polimerlerin toprakta bozunma süreleri uzun zaman aldığı için bunlar atık olarak etrafta birikmekte ve insan yaşamını tehdit eder hale gelmektedir. Bu nedenle çevreye zarar vermeyen, kullanıldıktan sonra ortamda kolay çözünüp ayrışabilen biyobozunur ve biyoyumlu malzemelere ihtiyaç duyulmuştur.

Biyobozunur malzemeler pek çok kaynaktan elde edilebilir. Örneğin; nişasta, şeker, selüloz ve soya proteini gibi doğal kaynaklı polimerler, hem ucuz ve hem de doğada bol miktarda bulunduğu için çok fazla tercih edilmektedir. Doğal kaynaklardan elde edilen, toprağa bırakılınca kısa zamanda bozunabilen ve plastikler gibi üstün mekanik ve termal özelliklere sahip polimerlerden biri de laktik asit polimeridir (PLA) [1].

Soya yağı, keten tohumu yağı, hint yağı ve susam yağı gibi doğal bitkilerden elde edilen yağlar da biyopolimer sentezi için kullanılan kaynaklardandır. Bu yağların içinde en çok trigliseritler bulunur. Trigliserit yağların çok çeşitli uygulamaları olduğundan dolayı modifikasyonla fiziksel ve kimyasal özelliklerinin, dolayısıyla mekanik ve termal özelliklerini değiştirerek yeni polimerler elde edilir. Sentetik polimerlerin yerine bakteriyel polyesterler de kullanılabilir. Bunlar bitki ve balık yağlarıyla bakterileri besleyerek poli-3-hidroksialkanoat polyesterini elde edebilirler

[2]. Ancak yenilenebilir kaynaklar kullanılarak biyobozunur malzeme elde etmek, bakteriyel polyester elde etmekten daha düşük maliyetlidir.

Poliüretanlar, ilk kez 1937 yılında Otto Bayer tarafından sentezlenmiştir. Diizosiyanat veya polimerik izosiyanatın bir poliöl ile reaksiyona girmesi sonucu elde edilmiş bir polimer türüdür [3]. Poliüretanın özelliğini kullanan poliölün moleköl ağırlığı ve çapraz bağlanma derecesi etkiler. Eğer poliölün moleköl ağırlığı düşük ise sert polimer, yüksek ise yumuşak elastomerik polimer elde edilir [4]. Yüksek miktarda dallanmış polioller daha dayanıklı termal mukavemete sahip poliüretanlar oluştururken, daha az dallanmış polioller ise poliüretana daha çok esneklik ve kimyasal stabilite kazandırır .

Günlük hayatımızda poliüretanlar, giydiğimiz ayakkabıda taban malzemesi, oturduğumuz koltuk ve yataklarda sünger, beyaz eşya sektöründe buzdolabı ve derin dondurucuların yalıtım malzemesi, inşaat sektöründe izolasyon malzemesi, otomotiv sektöründe de arabaların koltuk, direksiyon, tekerlek malzemesi gibi pek çok alanda yaygın olarak karşımıza çıkmaktadır.

BÖLÜM 2

POLİMERLER

Polimerler kelime anlamı olarak, Yunanca'da çok anlamına gelen poli ve parça anlamına gelen meros kelimelerinden türetilmiştir. Polimerler, monomer olarak adlandırılan küçük moleküllerin kimyasal bağlarla bağlanması sonucu oluşan uzun zincirli yüksek molekül ağırlıklı maddelerdir.

Polimerlerin kullanımı çok eski tarihlere dayanmaktadır. İlk olarak doğal polimerlerin kullanımı ile başlamış ve en çok kullanılan doğal polimerler doğal kauçuk selüloz ve nişastadır. Daha sonra doğal polimerler yerlerini sentetik polimerlere bırakmışlardır. Polimerler son yıllarda da büyük gelişme göstermişlerdir. Çünkü polimerler; hafif, kolay şekil alabilen, düşük maliyetli, kimyasal etkilere ve korozyona karşı dayanıklı, mekanik dayanımları yüksek, yalıtkan, yani elektrik, ısı ve sesi iletmeyen hijyenik malzemelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı polimerler, yalnızca kimya alanında değil tekstil, endüstri, mühendislik, boya, kozmetik sanayii, tıp ve eczacılık gibi pek çok alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Polimerler, büyük molekülü yapılar oldukları için katı ve genellikle sert formdadırlar. Küçük molekülü maddeler ise, genellikle gaz veya sıvı halde bulunurlar. Küçük molekülü yapılar çözücülerde çok kolay çözünürken bunun tam tersine polimerler ise hem zor çözünmektedirler, hem de çözünme şekilleri farklılık arz etmektedir. Çözücü molekülleri polimer moleküllerinden küçük oldukları için bu yapılar polimerin içine difüze olarak polimerin şişmesine neden olurlar ve böylece hacim yaklaşık 1000 kat kadar artar. Sonuçta makromoleküller arasındaki bağ kuvvetleri zayıflar ve polimerler birbirinden ayrılarak çözeltiye geçerler.

Polimerler, daha iyi anlaşılabilmesi için bazı sınıflara ayrılmıştır. Bunlardan bazıları:

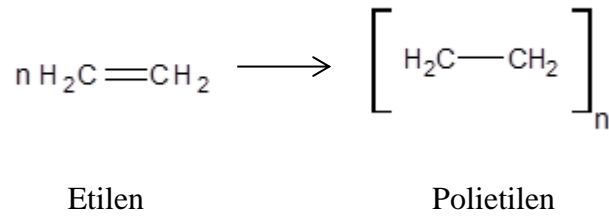
- Kimyasal yapılarına göre (organik ve inorganik polimerler)
- Kaynağına göre (doğal, sentetik, ve yarı sentetik polimerler)
- Zincir Şekillerine göre (düz zincirli, dallanmış ve çapraz bağlanmış polimerler)
- İşleme Şekillerine göre (termoplastik, termoset ve elastomer polimerler)
- Monomer Şekillerine göre (homopolimer, kopolimer ve ter polimer)
- Mekanik özelliklerine göre (akışkan, kauçuksu ve katı polimerler)
- Fiziksel özelliklerine göre (amorfta, kristal, ve yarı kristalin polimerler)
- Molekül ağırlığına göre (oligamer ve makromolekül)
- Sentezlenme şekline göre (kondenzasyon ve katılma polimerleri)

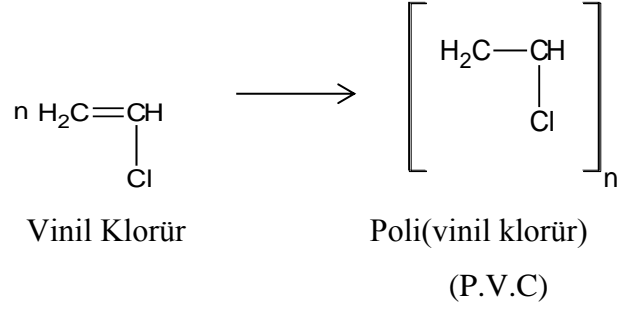
2.1. POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ

Polimerizasyon, düşük molekül ağırlıklı yapılar olan farklı veya aynı monomer bileşiklerinin birleştirilmesi ile kompleks yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerin oluşturulduğu bir prosestir. Basit bir şekilde polimerler, katılma ve kondenzasyon polimerizasyonu olmak üzere iki farklı şekilde sentezlenebilirler.

2.1.1. Katılma (zincir) Polimerizasyon

Bu polimerizasyon radikal, katyonik ve anyonik olmak üzere 3 farklı şekilde oluşabilir. Monomer ünitelerinin kendi kendine sürekli ilave edilmesi ile uzun zincirler oluşur, oluşan ürün katılma polimeri ve proses de katılma polimerizasyonudur (Şekil 2.1). Yan ürün oluşumu yoktur ve oluşan ürün monomer molekülü ile aynı kompozisyona sahiptir. Monomer ünitesi olarak doymamış bileşikler ve genelde alkenler kullanılır. Çift bağ içeren bileşikler bulundukları için, uzun zincirler halinde devam ederler. Örneğin;





Şekil 2. 1. Bazı monomerlerin polimerizasyonu.

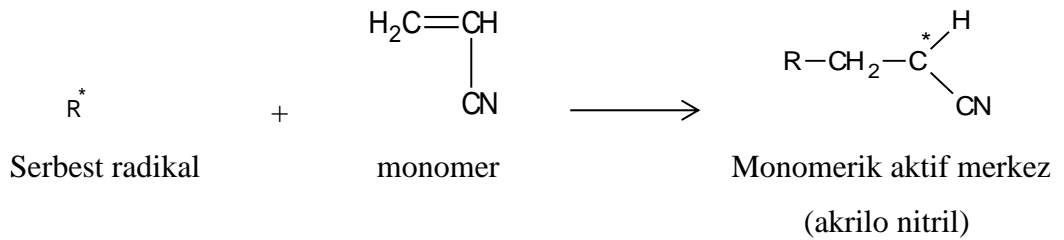
Bu proses; başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç önemli kısımdan meydana gelmektedir.

2.1.1.1. Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu

Serbest radikal polimerizasyonu, katılma polimerizasyonunun en yaygın çeşididir. Polistiren, poli(metil metakrilat), poli(vinil klorür) v.b polimerler bu polimerizasyon çeşidi ile elde edilebilirler. Aynı zamanda bu polimerizasyon, radikaller ile başlatılmış bir polimer zinciridir.

Başlama:

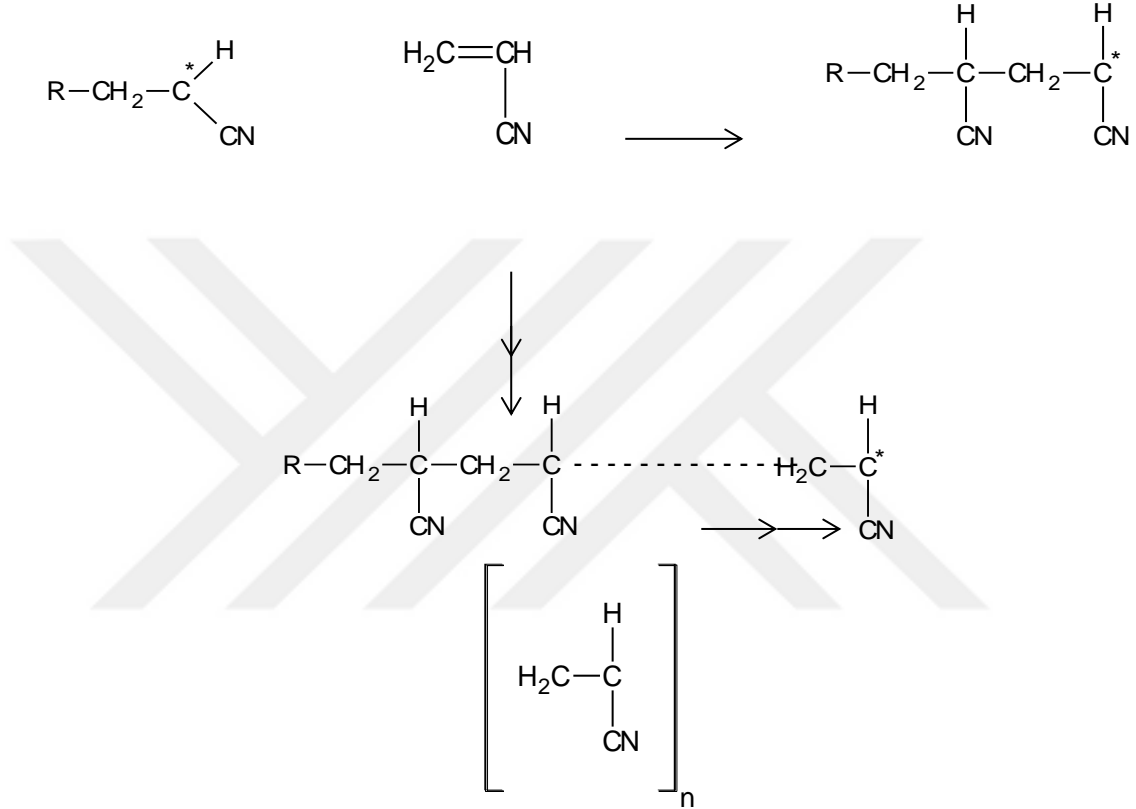
Serbest radikaller, eşleşmemiş elektrona sahip moleküllerdir. Serbest radikal yüksek reaktiviteye sahip olduğundan dolayı, monomer molekülünün çift bağına atak yapar ve elektron molekülün diğer kısmına göç eder (Şekil 2.2). Bu yeni oluşan radikalın diğer monomere atak yapması ile polimerizasyon bu şekilde devam eder.



Şekil 2. 2. Serbest radikal polimerizasyonunun başlama basamağı.

Büyüme:

Bu basamakta, başlama basamağında elde edilen ilk monomerik aktif merkez, birinci monomerin çift bağına atak yapar (Şekil 2.3). Böylece birinci monomer molekülü ile ikinci monomer molekülü birleşir ve elektron ikinci monomer molekülüne göç eder. Bu proses zincir büyüyene kadar devam eder, yani büyüme durduğunda veya atak yapacak monomer kalmadığında duracaktır.



Büyümekte olan polimer zinciri

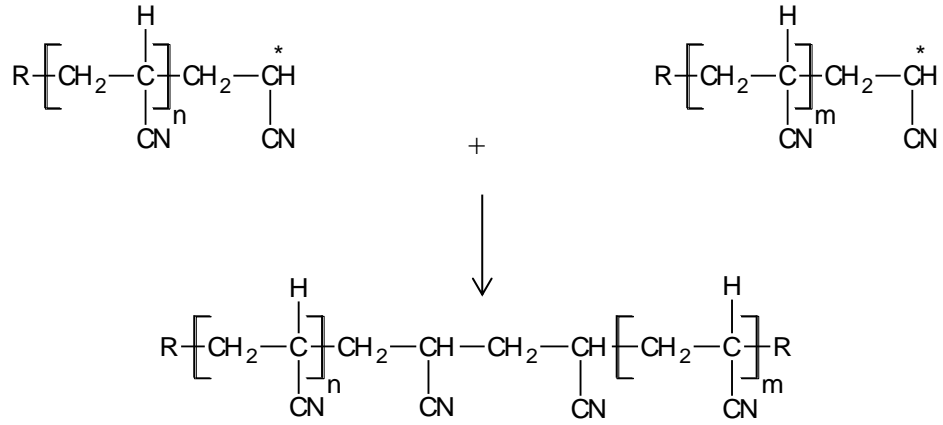
Poliakrilonitril

Şekil 2. 3. Serbest radikal polimerizasyonunun büyüme basamağı.

Sonlanma:

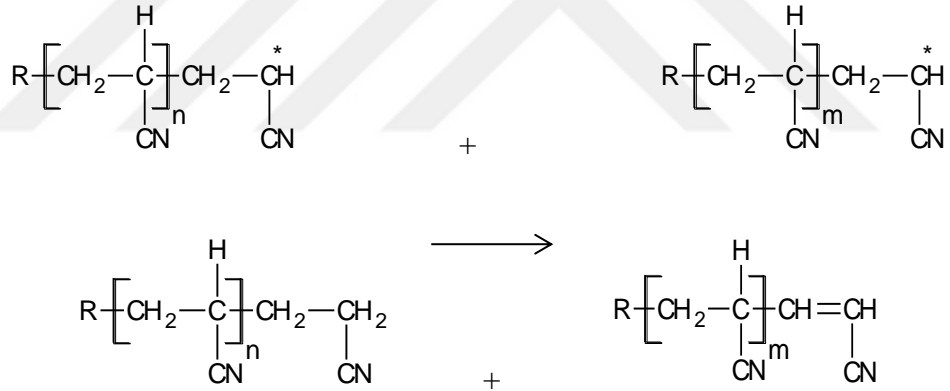
Polimer zincirlerindeki aktif merkezlerin ortadan kaldırılması ile polimerizasyon sona erer ve iki şekilde meydana gelir.

1. Birleşme ile sonlanma: İki aktif merkezli polimer zincirinin bağlanması sonucu oluşur (Şekil 2.4).



Şekil 2. 4. Sonlanma basamağının birleşme ile sonlanma reaksiyonu.

2. Orantısız sonlanma (disproporsiyonlama): İki zincir arasında H transferi meydana gelir ve eşleşmemiş elektronun değerlendirilmesi ile doymamış bir grup oluşur (Şekil 2.5).



Şekil 2. 5. Sonlanma basamağının orantısız sonlanma reaksiyonu.

2.1.2. İyonik Polimerizasyon

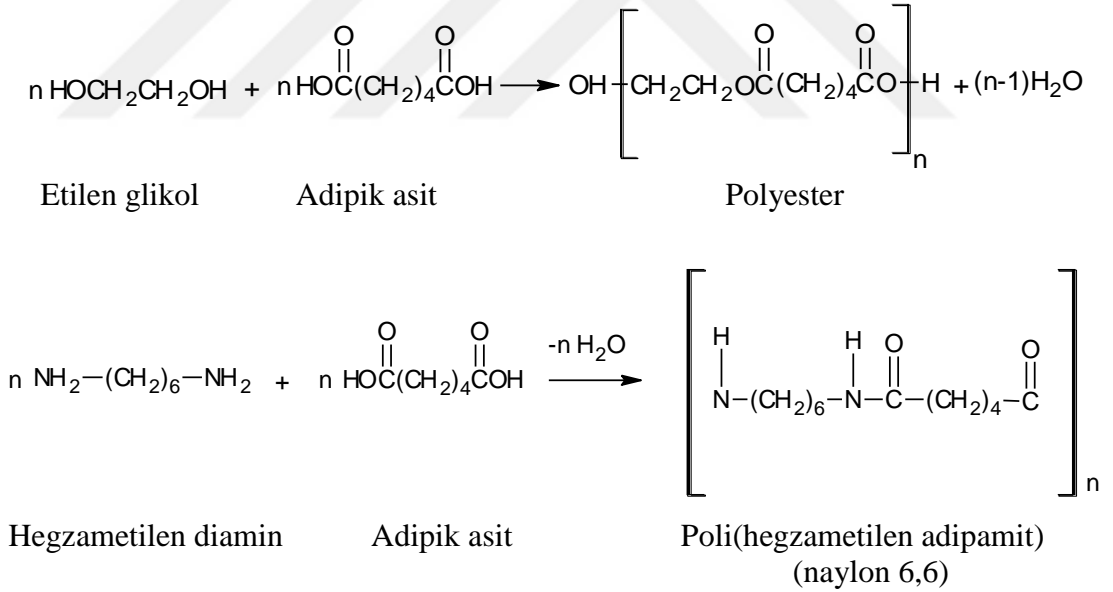
İyonik polimerizasyon, anyonik ve katyonik olmak üzere iki şekilde gerçekleşir. Aktif merkezin yükü eksi ve zincir taşıyıcılar karbanyonlar ise, bu tür polimerizasyonlara anyonik polimerizasyonlar, aktif merkezin yükü artı ve zincir taşıyıcılar karbonyum iyonları ise, bu tür polimerizasyonlara da katyonik polimerizasyonlar denir. İyonik polimerleşmede reaksiyonlar, serbest radikal polimerizasyon reaksiyonlarına göre

daha hızlıdır. Bu polimerizasyonda da serbest radikal polimerizasyonunda olduğu gibi reaksiyonlar, başlama, büyüme ve sonlanma basamakları üzerinden yürür.

Stiren, bütadien, izobütilen gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler katyonik polimerizasyonla elde edilirken, akrilo nitril, vinilasetat, metil metakrilat gibi elektron çekici gruplar taşıyan monomerler ise, anyonik polimerizasyonla elde edilir.

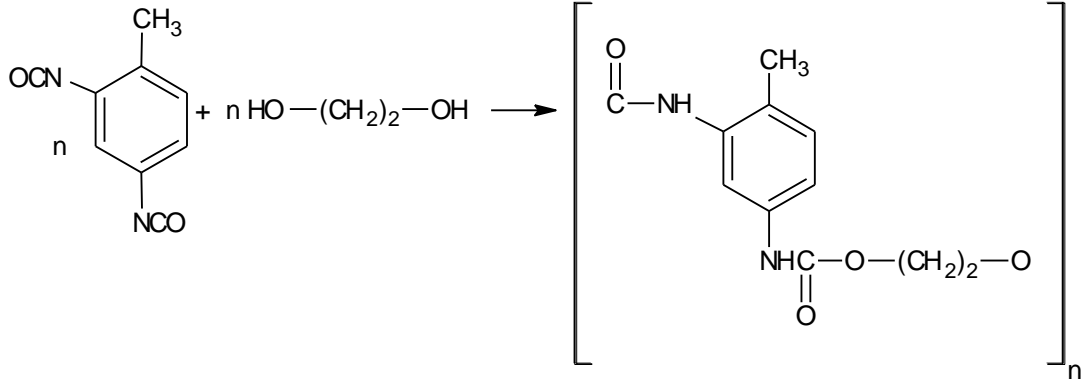
2.1.3. Kondensasyon Polimerizasyonu

Benzer veya farklı polifonksiyonel monomerler esterleşme, amidleşme v.b reaksiyonlar ile küçük moleküllerin çıkarılması sonucu kondensasyon polimerleri oluştururlar. Bu küçük moleküller H_2O , NH_3 , CO_2 v.b moleküller olabilir. Ancak genellikle ayrılan küçük molekül sudur. Proteinlerin, nişastanın, selülozun, polyester, nylon v.s oluşumu örnek olarak verilebilir (Şekil 2.6).



Şekil 2. 6. Kondensasyon polimerizasyonu.

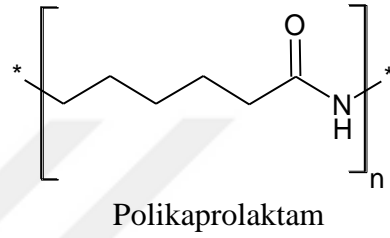
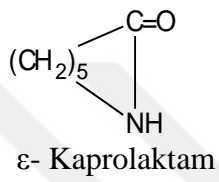
Bu polimerizasyon çeşidinde, küçük molekül çıkışı olmadan doğrudan monomerlerin katılması ile elde edilen polimerler de vardır. Üretan oluşumu ve kaprolaktamın halka açılma reaksiyonu örnek olarak verilebilir (Şekil 2.7).



2,4 Toluen Diizosiyanat

Etilen Glikol

Poliüretan



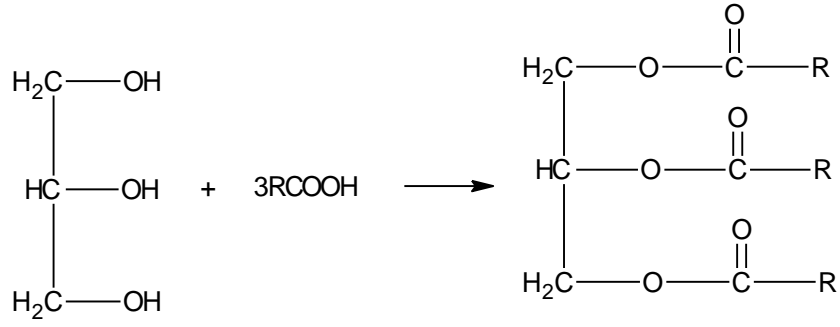
Şekil 2. 7. Kondensasyon polimerizasyonunun halka açılma polimerizasyonu.

Kondensasyon polimerizasyonunda, öncelikle iki monomerin tepkimeye girmesiyle dimer oluşur. Daha sonra dimer diğer bir monomer ile birleşerek trimeri veya kendisi gibi bir dimer ile birleşerek tetrameri oluşturur. Zincirler bu şekilde büyüyerek polimer moleküllerini meydana getirir. Böylece adım adım ilerleyen polimerin molekül ağırlığı da artacaktır.

2.2. BİTKİSEL YAĞLAR

Yağlar oda sıcaklığında yüksek viskoziteye sahip ve yapılarında yüksek miktarda C, H, O elementleri bulunduran maddelerdir. Oda sıcaklığında bazıları sıvı, bazıları da katı halde bulunurlar. Suda çözünmezler, ancak pek çok organik çözücüde çözünürler. Ana bileşenleri trigliseritlerdir.

Trigliserit, gliserol ve üç yağ asidinden oluşmuş bir esterdir. Genel gliserit oluşumu Şekil 2.8'de gösterilmiştir.



Şekil 2. 8. Gliserit oluşumu.

2.2.1. Yağ Asitleri

Yağ asitleri değişik uzunlukta düz zincirlerden meydana gelmiş monokarboksilik organik asitlerdir. Trigliseritlerin yapıtaşlarını oluştururlar. Bu nedenle, bir yağın karakteri içerdiği yağ asidinin özelliklerine ve bunların bulunma oranlarına bağlıdır.

Yağ asitleri zincir yapılarına göre; düz zincirli yağ asitleri, substitüe olmuş yağ asitleri, halka içeren yağ asitleri ve dallanmış yağ asitleri olmak üzere dört gruba ayrılmaktadır. Düz zincirli yağ asitleri, doymuş veya doymamış olarak iki şekilde bulunmaktadır.

2.2.1.1. Doymuş Yağ Asitleri

Zincirlerindeki C atomları arasında tekli bağ bulunur ve çift sayıda C atomu içerirler. Yapılarında başka fonksiyonel grup bulunmaz. “Doymuş” terimi hidrojenle ilişkili olarak kullanılır, karboksilik asit grubundaki karbon dışında diğer karbonların olabildiğince çok hidrojenle bağ kurmuş anlamını taşır.

Doymuş yağ asitlerinde erime noktası çok önemlidir. Mesela, bir doymuş yağ asidine başka bir yağ asidinin ilave edilmesi sonucu, bu ilave ortalama molekül ağırlığını değiştirmese bile erime noktasında önemli değişikliklere neden olur. Yağ asitlerinin zincir uzunluğu arttıkça erime noktası da yükselir.

- Bütirik asit (Bütanoik asit): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$, (E.N: -8°C)

- Kaprilik asit (Oktanoik asit): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$, (E.N: 16 °C)
- Laurik asit (Dodekanoik asit): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$, (E.N: 44 °C)
- Miristik asit (Tetradekanoik asit): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$, (E.N: 54 °C)
- Palmitik asit (Heksidekanoik asit): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$, (E.N: 63 °C)
- Stearik asit (Oktadekanoik asit): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, (E.N: 70 °C)
- Lignoserik asit (Tetrakosanoik asit): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}$, (E.N: 84 °C)

Örnek olarak verilebilir.

2.2.1.2. Doymamış Yağ Asitleri

Zincirlerinde bir veya daha fazla çift bağ bulunduran yağ asitleridir. Oda sıcaklığında sıvı haldedirler ve bitkisel yağlar olarak bilinirler. Yapıdaki alken grubunun iki yanında ona bağlı olan karbon atomları “trans ya da cis” olarak ifade edilir.

Cis doymamış yağ asitleri

Cis konumunda bu iki komşu karbon, çift bağın aynı tarafındadır. Çift bağ ile birbirine bağlı atomlar bu bağın eksenini etrafında dönemediklerinden, cis izomeri durumunda yağ asidinin zinciri bu noktada bükük olur ve zincirin hareket serbestliği azalır. Bir zincirde ne kadar çok cis konumlu çift bağ olursa zincirin esnekliği o derece azalır. Çok sayıda cis bağı olan yağ asitlerinin hareket serbestliği olmayan ortamlarda (örneğin yağ asitleri lipit zarında fosfolipitlerin parçası iken veya yağ damlacıklarındaki trigliseritlerin parçası iken) cis bağları yağ asitlerinin sıkı istiflenmelerine engel olur, bu da lipit zarının veya yağ damlasının ergime sıcaklığını azaltır.

Trans doymamış yağ asitleri

Trans konumunda çift bağı karbonlara komşu iki karbon, çift bağın karşı taraflarında yer alır. Bu yüzden zincir fazla eğilmez ve bu tür yağ asitlerinin Şekilleri doymuş yağ asitlerine benzer.

Doğada bulunan çoğu doymamış yağ asidinde her bir çift bağın arasında 3 C karbon atomu vardır ve bu çift bağlar cis konumdadır. Trans konumlu yağ asitlerinin hemen hepsi yapaydırlar.

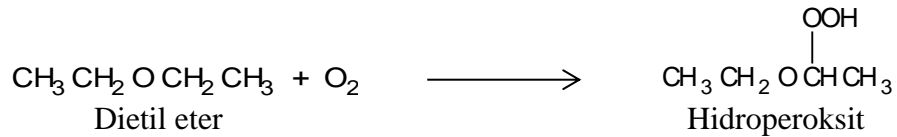
- Linolenik asit: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
- Linoleik asit: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
- Araşidonikasit:
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$
- Oleik asit: $\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

örnek olarak verilebilir.

2.2.2. Yağların Otooksidasyonu

Açık havada veya ısı, ışık ve metal iyonlarının varlığında oleik, linoleik ve linolenik gibi doymamış yağ asitleri otooksidasyona uğrayarak peroksit ve hidroperoksitleri oluşturur.

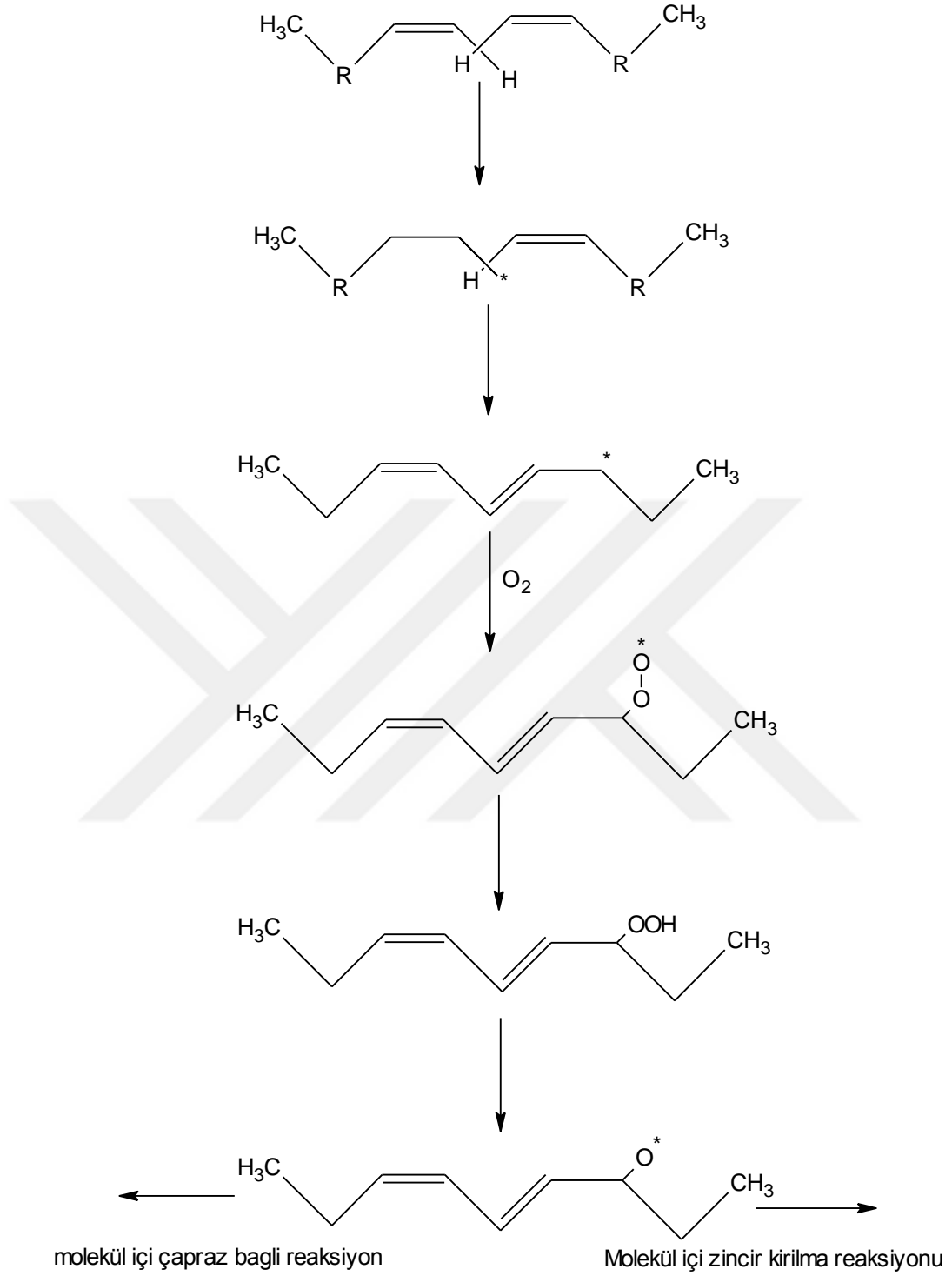
Dietileterler, oksijene komşu olan karbon otooksidasyonu için uygun yapılardır (Şekil 2.9). Fakat eter peroksitleri ısıtıldıklarında patlarlar.



Şekil 2. 9. Otooksidasyon reaksiyonu.

Otooksidasyon mekanizması

Otooksidasyon mekanizması; başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır (Şekil 2.10). Doymamış yağ asitlerinin yapısında bulunan hidrojenin ayrılmasıyla başlar ve serbest radikal oluşur. Büyüme basamağında ise, aktif radikal ortamdaki oksijenle reaksiyona girerek peroksi ve hidroperoksi radikalleri oluşturur. Reaksiyon sonlanana kadar bu şekilde devam eder. Son olarak sonlanma basamağında ise, iki radikal birleşir [5,6].



Şekil 2. 10. Otooksidasyon mekanizması [5].

2.2.3. Yağ Bazlı Polimerler

Son yıllarda bazı doğal yağlar, ve bunların türevleri çevre dostu malzemeler hazırlanması için ham madde olarak kullanılmaktadır.

Allı, A., ve arkadaşları saf linoleik asit ve linolenik asitin güneş ışığı ve hava oksijeni altında polimerize edilmesi sonucu sırasıyla ısıya duyarlı polimerik linoleik asit peroksit (Plina) ve polimerik linolenik asit peroksit (Plin1) elde etmişlerdir. N-izopropilakrilamit (PNIPAM) serbest radikal polimerizasyon başlatıcısı olarak kullanmışlar, daha düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip aşırı kopolimer elde etmişlerdir [7].

Acar, M., ve arkadaşları dietanol amin kullanarak, okside edilmiş soya yağı polimerinden 3800-5900 D moleküler ağırlıklı suda çözünür hidroksillenmiş soya yağı polimeri bazlı poliüretan sentezlemişlerdir. Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyobazlı suda çözünür hidroksillenmiş soya yağı polimeri endüstriyel ve medikal uygulamalar için önemli biyomalzemelerdir ve ayrıca boya teknolojisi için de büyük önem arz etmektedir [8].

Çakmaklı, B., ve arkadaşları hiçbir katalizör ve çapraz bağlayıcı kullanmadan doğal olarak peroksitlenmiş polimerik keten tohumu yağı, soya yağı ve linoleik asit ile makro başlatıcı olarak stiren ve metil metakrilat gibi vinil monomerlerin serbest radikal polimerizasyonu sonucu metil metakrilat veya stiren aşırı kopolimerlerin sentezini gerçekleştirmişlerdir [9,10,11].

Çakmaklı, B., ve arkadaşları kurutulmuş yağ olarak keten tohumu yağı ürünlerini, birkaç hafta boyunca oda sıcaklığında O₂ akışı içinde veya havada peroksit, hidroperoksit ve epoksit vasıtasıyla dallanmış, çapraz bağlanmış polimerik film oluşturarak, metil metakrilat, stiren gibi vinil monomerlerin serbest radikal polimerizasyonu ile aşırı kopolimeri sentezlemişlerdir [9].

Biyoyumlu, biyobozunur aşırı kopolimerler doku mühendisliği ve medikal uygulamalar için önemlidir. Biyomalzemeler soya fasulyesi, şeker kamışı, mısır gibi biyolojik temelli her sene ekilebilir ve tüketilebilir yenilenebilir yağlar kullanılarak çeşitlendirilebilir. Bu iki şekilde yapılır; birincisi otooksidasyon vasıtasıyla polimer peroksitlerin oluşması ile, ikincisi ise, mikroorganizmalar vasıtasıyla polyester elde edilmesidir. Biyomalzeme olarak kullanılabilmesi için, polimerik malzemelerin bakteriyel yapışması ve protein adsorpsiyon davranışını bilmek çok önemlidir [10].

Benzer Şekilde Allı, A., ve arkadaşları katalizör kullanmadan polimerik soya yağı kullanarak, NIPAM'in polimerizasyonu vasıtasıyla aşu kopolimerler sentezlemişlerdir. Böylece elde edilen kopolimerlerin sıcaklığa duyarlı özellikler sergilediğini gözlemlemişlerdir [12].

Bazı doğal yağların epoksitlenmesi ile elde edilen çalışmalar da mevcuttur. Abduh Bin Abu Ghazali, M.Y., kauçuk tohumu yağı, jatrofa (hint fıstığı) yağı ve ayçiçek yağının epoksitlenmesi ile trietilenaminin çapraz bağlanması sonucu reçineler elde etmiştir. Böylece epoksitlenmiş kauçuk tohumu yağından elde edilen çapraz bağlı biyobazlı polimerin çekme mukavemetinin, epoksitlenmiş soya yağından türemiş polimerden daha yüksek çıktığını ortaya koymuştur [13].

Clark, A.J., ve arkadaşları soya yağı, kolza yağı ve üzüm çekirdeği yağının epoksitlenmesi ile yenilenebilir çapraz bağlı reçineler elde etmişlerdir. Üzüm çekirdeği yağından elde edilen polimerin, soya yağından elde edilen polimere göre daha az çapraz bağlı olduğunu ve bu düşük çapraz bağ yoğunluğunun ise, soya yağının yüksek linoleik asit içeriğinden kaynaklandığı sonucuna varmışlardır [14].

Çakmaklı, B., ve arkadaşları bazı yenilenebilir yağların, uygun ortam şartları altında linoleik ve linoleneik asit gibi doymamış yağ asitlerinin epoksit gruplarının epoksidasyonu ve peroksidasyonu vasıtasıyla otookside olabileceğini ileri sürmüşlerdir [15].

Polimerik linoleik ve linoleneik peroksitlerin < 9 % ağırlığında çapraz bağlandığı bulunmuş ve bu elde edilen viskoz sıvıdan Plina ve Plin1'in çözünür kısımlarını ayırmışlardır. Böylece çözünür polimerik linoleik ve linoleneik asitlerin peroksit değerlerini sırasıyla % 1 ve % 1.2 olarak bulmuşlardır. Plina-g-PNIPAM ve Plin1-g-PNIPAM aşu kopolimerlerini, Plina ve Plin1 ile başlatılan NIPAM 'in polimerizasyonu ile elde etmişlerdir. Yine NIPAM 'in polimerizasyonu ile elde edilmiş çalışmalar da mevcuttur [16,17].

Allı, A., ve arkadaşları basit bir Şekilde soya yağının otooksidasyonu ile serbest radikal polimerizasyon sonucu NIPAM kullanarak aşu kopolimer elde etmişlerdir

Polimerik soya yağının çözünür kısmının peroksit içeriğini %1.3 olarak bulmuşlardır [17].

Yine Çakmaklı, B., ve arkadaşları benzer şekilde saf linoleik asiti, polimerik linoleik asit (PLina) vermesi için hava oksijeni ve güneş ışığı altında polimerleştirmişlerdir. Elde edilen Plina ürünlerinin peroksit içeriğinin % 0.5'den 1.0'e değiştiğini gözlemlemişlerdir. Hiç bir katalizör ilave edilmeden hafif şartlar altında vinil monomerlerin serbest radikal polimerizasyonu sonucu aşı kopolimerler sentezlemişlerdir [15].

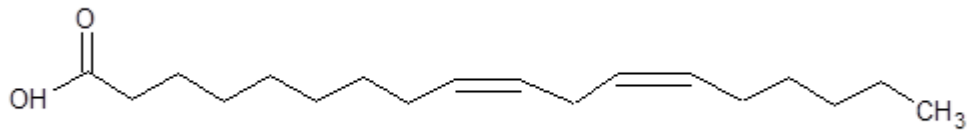
2.2.4. Soya Yağı

Soya yağı, molekül başına çift bağların ortalama sayısı 4,6 olan oleik ve linoleik asitin eklenmesi ile oluşan bir trigliserittir. Molekül ağırlığı ortalaması yaklaşık 874 g/mol'dür [18]. Soya yağı yaklaşık olarak palmitik asit % 7-14, stearik asit % 1.4-5.5, oleik asit % 19-30, linoleik asit % 44-62, ve linolenik asit % 4-11 aralığında doymuş ve doymamış yağ asitleri içermektedir [17].

2.2.4.1. Soya Yağında Bulunan Bazı Yağ asitlerinin Özellikleri

Linoleik asit

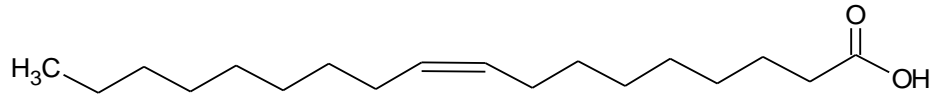
Omega-6 yağ asitlerindedir. Pamuk tohumu, keten tohumu, soya fasülyesi, mısır, aspir ve ayçiçeği yağlarında yüksek miktarda bulunmaktadır. İnsan bünyesinde sentezlenmediği için dışardan alınan esansiyel bir yağ asididir. Şekil 2.11'de verilmiştir.



Şekil 2. 11. Linoleik asit yapısı.

Oleik asit

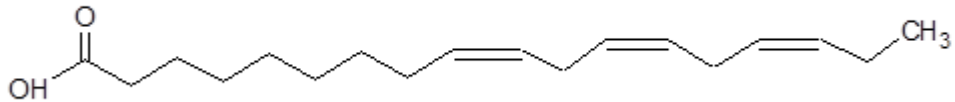
Oleik asit, oda sıcaklığında sıvı çeşitli bitkisel ve hayvansal yağlardan elde edilen doymamış yağ asididir. Beta oleik asit ve alfa oleik asit olmak üzere iki farklı kristal yapıya sahiptir. Beta oleik asit 16,3 derecede, alfa oleik asit ise 13,4 derecede erir. Molekülün dokuzuncu ve onuncu karbon atomları arasında bir çift bağ bulunmaktadır. Şekil 2.12'de verilmiştir.



Şekil 2. 12. Oleik asit yapısı.

Linolenik asit

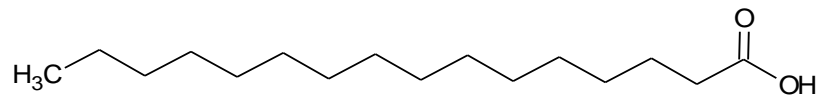
Linolenik asitin alfa ve gama linolenik asit olmak üzere iki farklı izomeri vardır. Alfa linolenik asit omega 3, gama linolenik asit omega 6 yağ asitlerindedir. Keten tohumunda bol miktarda bulunur. Şekil 2.13'de verilmiştir.



Şekil 2. 13. Linolenik asit yapısı.

Palmitik asit

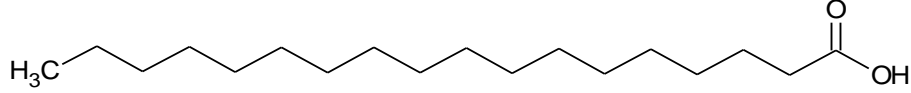
Palmitik asit, oda sıcaklığında katı, bir çok balık yağında, hurma, soya , mısır ve hindistan cevizi yağında bulunan doymuş bir yağ asididir. Şekil 2.14'de verilmiştir.



Şekil 2. 14. Palmitik asit yapısı.

Stearik asit

Stearik asit, mumsu katı ve $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ formülü ile gösterilen doymuş bir yağ asididir. Çoğu bitki ve hayvandan elde edilen katı-sıvı yağlarda özellikle gliserid stearin şeklinde bulunur. Stearik asit ve bileşikleri, özellikle tuzları ticari bir öneme sahiptir. Şekil 2.15’de verilmiştir.



Şekil 2. 15. Stearik asit yapısı.

2.2.4.2. Soya yağı Bazlı Polimerler

Sacristan, M., ve arkadaşları soya yağı, stiren, divinilbenzen, ve tris (4-vinil fenil boroxin) (BST)’nin katyonik polimerizasyonu ile kopolimer sentezlemişlerdir. BST, stiren ve divinilbenzenin belirlenen miktarının soya yağına ilave edilmesiyle polimerizasyonu başlatmışlardır. Çapraz bağlanmış polimer veriminin, BST varlığında azaldığını gözlemlemişlerdir [19].

Allı, A., ve arkadaşları başlatıcı olarak amonyum per sülfat kullanarak, hidroksillenmiş soya yağı polimerinin N-izopropil akril amit (NIPAM) ile kopolimerizasyonu sonucu PSb-g-PNIPAM kopolimerlerini sentezlemişlerdir. Ayrıca, PSb-g-PNIPAM aşırı kopolimerlerinin sentezlenmesi için bir redoks sulu polimerizasyon sistemini ilk kez kullanmışlardır. Elde edilen aşırı kopolimerlerinin, UV transmitans (geçirgenlik) davranışlarına büyük hassasiyet gösterdiğini bulmuşlardır [16].

Liu, Z., ve arkadaşları farklı bir çalışma olarak, boron triflorür dietileterat ($\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$) başlatıcı ile birlikte ortama süper kritik CO_2 (scCO_2) ilave edilmesi sonucu moleküler ağırlığı 21,842’den 118,300 g/mol’e değişen soya yağı bazlı polimerler sentezlemişlerdir. Katalizör konsantrasyonunun etkisini ve reaksiyon zamanını belirlemişlerdir. Böylece, daha uzun reaksiyon süreleri ve başlatıcı konsantrasyonunun artması ile yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde etmişlerdir. 140°C ’de 2,5 gram başlatıcının 3 saat boyunca en yüksek molekül ağırlığına ulaştığını bulmuşlardır [20].

Soya yağına Fonksiyonellendirilmesiyle de polimer sentezi gerçekleştirmişlerdir. Zhang, C., ve arkadaşları akrillenmiş epoksitlenmiş soya yağı ve metakrillenmiş vanilyanın serbest radikal polimerizasyonu ile biyobazlı polimerler sentezlemişlerdir. Metakrillenmiş vanilya içeriğinin artışı sonucu kopolimerlerin termal kararlılığı ve uzamasının azaldığını bulmuşlardır. Böylece, iyi mekanik özelliklerin ve yüksek termal kararlılığın polimerlerin bir kısmını gelişmiş kompozit yapmak için uygun hâle getirebileceği sonucuna varmışlardır [21].

Benzer şekilde Li, Y.T., ve arkadaşları maleatlanmış, epoksitlenmiş soya yağı poliollerden biyobazlı polimerler sentezlemişlerdir. Düşük hidroksil değerine sahip polimerlerin elastomerik, daha yüksek hidroksil değerine sahip polimerlerin ise katı plastik özelliklere sahip olabileceğini bulmuşlardır [22].

Li, Y.T., ve arkadaşları başka bir çalışmada epoksitlenmiş soya yağı polioller ile elde edilen polimerlerde epoksi değerinin artışı ile birlikte çapraz bağlanma derecesinin arttığını gözlemlemişlerdir [23].

Lu, Y., ve arkadaşları ise metoksilenmiş soya yağı polioller kullanarak poliüretan sentezlemişlerdir. Elde edilen poliüretan filmlerin mekanik ve termal özellikleri ile birlikte, dispersiyonların partikül boyutunu kontrol etmede poliollerin OH fonksiyonelliğinin önemli rol oynadığını bulmuşlardır. Ayrıca, metoksilenmiş soya yağı poliollerine kıyasla, hint yağı ile hazırlanan poliüretan filmlerin homojen ağ yapısından dolayı kopma uzamasının daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir [24]. Bu çalışmaların dışında farklı bir biyobozunur malzeme olarak akrillenmiş epoksitlenmiş soya yağı (AESO) / polikaprolakton (PCL) polimer malzemeleri içeren soya yağı bazlı fotoçapraz bağlanmış polimer ağ çalışmaları da mevcuttur [25].

Alam, S., ve arkadaşları direkt soya yağı kullanarak değil, soya yağından vinil eter bazlı monomerler (VESFA)'nin sentezlenmesi sonucu poli (VESFA) polimerleri hazırlamışlardır. Bu, çeşitli kopolimer sistemlerinde avantajlar sağlamaktadır. Otoksidasyon esaslı kaplama sistemleri için poli(VESFA)'nın kullanılması ile kuruma süresinin 6,5'dan 4,0'e düştüğünü gözlemlemişlerdir. Sertleşmiş filmlerin

camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve çapraz bağ yoğunluğunun poli (VESFA) malzemeleri için daha yüksek çıktığını bulmuşlardır [26].

2.2.5. Poliüretanlar

Çoğunlukla yenilenebilir kaynaklardan hazırlanan poliüretan malzemeler; Otomotiv, inşaat, yapıştırıcı, kağıt kaplamalar, ve biyomedikal uygulamalar gibi pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır [27,28,29]. Doğal yağlardan elde edilen poliüretanların avantajları; dşk maliyetli, yenilenebilir doğal kaynak ve biyobozunabilir olmalarıdır [30].

Yenilenebilir kaynak olan hint yağı (castor oil), poliüretan üretiminde poliol kullanımı için umut vadecici bir alternatif olarak görülmektedir [28]. Yağlayıcı maddeler, boyalar, kaplamalar gibi pek çok uygulama alanı vardır [31].

Oprea, S., alifatik diizosiyanat ile birlikte poliolün reaksiyona girmesi sonucu –NCO uçlu hint yağı (castor oil) bazlı poliüretan sentezlemiştir. Alifatik diizosiyanatın poliol ile reaksiyona girmesi sonucu hazırlanan elastomere, çapraz bağlayıcı olan hint yağı (castor oil) veya zincir uzatıcıların eklenmesi ile prepolimerleri uzatmıştır. Hint yağı içeren poliüretanları daha şeffaf (açık), bütandiol (BD) zincir uzatıcı içeren poliüretanları ise daha opak olarak elde etmiştir [32].

Dave, V.J. ve arkadaşları, hint yağından i içe geçmiş polimer ağlar elde etmişlerdir. Bu i ie geçmiş polimer ağların, hint yağının transesterifikasyonu ile olduğunu ve hidroksil bileşeninin artışından dolayı çapraz bağ yoğunluğunun daha fazla olduğunu bulmuşlardır [31].

Kadı, ., ve arkadaşları farklı bir çalışma olarak, mono ve dihidroperoksitler ile diizosiyanatların reaksiyonu sonucu çeşitli dimerik perosikarbamatların sentezini gerçekleştirerek, termal ayrışması ve kinetiğini de araştırmışlardır [33].

Yeganeh, H., ve arkadaşları katalizör olarak 2,3 epoksi 1- propanol kullanarak hint yağından epoksi uçlu poliüretanlar hazırlamışlardır. Elde edilen epoksi uçlu

poliüretanın artışı ile mekanik özelliklerinin geliştiğini ve suya olan ilgisinin yani hidrofilitatesinin, hidrolitik bozunma oranını arttırdığını gözlemlemişlerdir [34].

Luong, N.D., ve arkadaşları hint yağı dilimli termoplastik poliüretanların serilerini sentezleyerek mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Poliölün iki karışımı poli(tetrahidrofuran) (PTH) ve hidroksil uçlu poli(dimetilsiloksan) (PDMS) oranının ayarlanması ile daha iyi mekanik özellikler elde etmişlerdir [35].

Yeganeh, H., ve arkadaşları farklı bir çalışma olarak, 2,4 tolüen diizosiyanat (TDI)'in bir dimerini sentezleyerek (TDID), hint yağından hazırlanmış poliüretan elastomere eklenmesi sonucu silindir değirmende işlemişlerdir. Böylece yapısal değişiklikler yoluyla daha geniş fiziksel ve mekanik özellikler elde etmişlerdir [36].

Yine farklı bir yöntem ile Corcuera, M.A., ve arkadaşları kütle polimerizasyonu vasıtasıyla, petrokimya bazlı 1,4 bütandiol ve biyo bazlı 1,3 propandiol zincir uzatıcılar ile hint yağından poliüretan sentezlemişlerdir [37].

Yenilenebilir kaynak olan soya yağı kullanılarak elde edilen poliüretan sentezi çalışmaları da mevcuttur [38,39]. Polimerik soya yağı poliollerini basit ve çevre dostu bir metodla sentezlenmektedir [40]. İsmail, E.A., ve arkadaşları difenilmetan diizosiyanat (MDI), Keleş, E., ve arkadaşları izoforon diizosiyanat (IPDI), Ni, B., ve arkadaşları ise 2,4 tolüen diizosiyanat (TDI) kullanarak soya yağı bazlı poliollerden poliüretan sentezi gerçekleştirmişlerdir [41,40,42]. Elde edilen poliüretan kaplamaların fiziksel özellikleri ve depolama kapasitesi endüstriyel uygulamalar için önemlidir [42].

Lu, Y., ve arkadaşları soya yağının fonksiyonellendirilmesi sonucu, metoksilenmiş soya yağını kullanarak sebze yağı bazlı sulu katyonik poliüretan sentezi gerçekleştirmişlerdir. Metoksilenmiş soya yağının OH işlevselliğinin artışı ile elde edilen poliüretan filmlerin gerilme Şekil davranışı sergilediği gözlemlenmiştir [24].

Lu, Y., ve arkadaşları benzer bir çalışmalarında OH işlevselliği 2.4 'den 4.0' e değişen metoksilenmiş soya yağı kullanarak poliüretan sentezlemişlerdir. Elde edilen

poliüretan filmlerin, petrol bazlı polioller kullanılarak elde edilen poliüretanlara kıyasla termofiziksel ve mekanik özellikler sergilediğini bulmuşlardır [43].

Lee, A., ve arkadaşları izosiyansız reaksiyon vasıtasıyla da soya yağı ve lignin kullanarak poliüretan sentezlemişlerdir. Lignin/soya yağı ile birleştirilen poliüretanların diğerlerine göre daha üstün olduğunu, ligninin ilavesinin polimerin rijitliğine katkı sağladığını ve kopma mukavemetinde artış gözlemlendiğini bulmuşlardır [44].

Soya yağı bazlı poliüretanlar, iyi şekil bellek etkisine sahiptir. Poliüretanlar belirli sıcaklığa kadar geçici olarak sabit iken, belirli bir sıcaklıktan sonra kalıcı şekillerinden kurtarılabilirler [45].

Bunların dışında Surender, R., ve arkadaşları kenevir tohumu yağından, Kong, X. ve arkadaşları da kanola yağından poliüretan sentezlemişlerdir [46,47]. Lopes, R.V.V. ve arkadaşları ise, keten tohumu yağı ve çarkıfelek meyvesi yağını kullanarak poliüretan sentezi gerçekleştirmişlerdir. Aynı sıcaklıkta bozunma hızı maximuma ulaştığında benzer termal kararlılığa sahip olduğunu, ancak keten tohumu yağından elde edilen poliüretanın, çarkıfelek meyvesi yağından elde edilen poliüretana göre daha fazla çapraz bağ içerdiğini bulmuşlardır [48].

Çevre dostu poliüretanların üretiminde yüksek fonksiyonelliği ile birlikte biyobazlı poliollerin sentezi için mısır ve pamuk yağı da alternatiftir. Aldaco, K.C., ve arkadaşları mısır yağı ve pamuk yağı ile 4,4 metilen difenil diizosiyanat (MDI) ve hegzametilen diizosiyanat (HDI) kullanarak poliüretan sentezlemişlerdir. MDI ile sentezlenen poliüretanın, HDI ile sentezlenen poliüretana göre daha sert olduğunu bulmuşlardır [49].

Saalah, S., ve arkadaşları daha çok biyoyakıt olarak kullanılan hint fıstığı olarak da bilinen jatrofa yağı bazlı poliollerin izoforon diizosiyanat (IPDI) ile reaksiyonu sonucu poliüretan sentezlemişlerdir. Elde edilen poliüretanlar ahşap ve dekoratif kaplamalar için umut verici özelliklere sahiptir [50].

Stirna, U., ve arkadaşları gliserol (GL)'ün trietanolamin (TEA) ile transesterifikasyon, dietanolamin (DEA) ile transamidasyon reaksiyonları sonucu kolza yağı (RO) bazlı poliollerin sentezlenmesi ile poliüretan filmler hazırlamışlardır. Elde edilen poliüretanların termal ve mekanik özelliklerinin araştırılması sonucu, kolza yağı poliölünden elde edilen poliüretanların termal kararlılığını şu Şekilde göstermişlerdir: PU RO/GL > PU RO/TEA > PU RO/ DEA [51].

Benzer Şekilde, Kong, X. ve arkadaşları 1,2 propandiol ve 1,3 propandiolün kanola yağı ile transesterifikasyonu sonucu kanola yağı bazlı poliollerini sentezlemişler ve polimerik aromatik difenilmetilen diizosiyanat (PMDI) ile reaksiyonu sonucu poliüretan sentezini gerçekleştirmişlerdir [52].

Lligadas, G., ve arkadaşları farklı olarak sebze yağlarından silikon içeren poliüretanları sentezleyerek, elde edilen biyobazlı poliüretanların 250°C 'nin üzerinde termal olarak kararlı olduklarını bulmuşlardır [53].

Tathe, D.S., ve arkadaşları Mesquite ağacı yağından poliüretan sentezi gerçekleştirmişlerdir [54]. Chaudhari, A.B., ve arkadaşları da Hindistanda yetişen Neem ağacının yağ amitlerini hazırlayarak, izoforon diizosiyanat (IPDI) 'nın trimeri ile poliüretan sentezlemişlerdir. Elde edilen poliüretanların mekanik özellikleri ve termal kararlılıklarının normal üretan ve alkid kaplamalardan daha iyi çıktığını gözlemlemişlerdir. Neem tohumu yağının, endüstriyel poliüretanlar için önemli bir yenilenebilir kaynak olacağı sonucuna varmışlardır [55].

Tüm bu yenilenebilir yağlar ve sebze yağlarının dışında da farklı yöntemler ile poliüretan sentezi gerçekleştirmişlerdir. Sardon, H., ve arkadaşları, zirkonyum asetil asetat ve kalay bileşikleri ile izoforon diizosiyanat (IPDI) bazlı suya dayanıklı poliüretanlar sentezlemişlerdir. İki katalizörden elde edilen poliüretanların karşılaştırılması sonucu zirkonyum katalizörünün iyi bir alternatif olduğu sonucuna varmışlardır [56].

Trinca, R.B. ve arkadaşları poli (etilen glikol) (PEG), poli (L-laktid) (PLLA) ve poli (trimetilen karbonat) (PTMC) bazlı dilimli çapraz bağlanmış poliüretanlar

sentezlemişler ve elde edilen poliüretanların fizikokimyasal özelliklerini ve morfolojilerini araştırmışlardır [57].

Bazı yağ asitlerinden de poliüretan sentezi gerçekleştirmişlerdir. Velayutham, T.S., ve arkadaşları oleik asit poliollerinin sentezlenmesi ile poliüretan prepolimerler hazırlamışlardır. Yüzey kaplamalarda oleik asit poliölü bazlı poliüretanların iyi film özelliği gösterdiğini, ve en yüksek oleik asit içeriğine sahip olan poliüretan kaplamaların da daha yumuşak olarak elde edildiğini söylemişlerdir. Ancak bunun yanı sıra antikorozyon özelliklerin yeterli olmadığı sonucuna varmışlardır [58].

Lligadas, G., ve arkadaşları bir başka çalışmasında oleik asit ve 10-undekanoik asitin poliollerini sentezleyerek, zincir uzatıcı ve 4,4 metilen bis (fenil izosiyanat) (MDI) 'nın reaksiyonu ile poliüretan sentezi gerçekleştirmişlerdir [59].

Solanki, A., ve arkadaşları, karbonhidratların poliüretan sentezi için uygun çapraz bağlayıcılar olduğu sonucuna varmışlardır. İlaç taşıma sistemi olarak potansiyel uygulamalar için de biyouyumluluk ve biyobozunma ile birlikte yüksek performansa erişmesini sağlamışlardır [60].

Correas, T.C., ve arkadaşları ticari poliollerin yanı sıra, poliüretan elastomerin çeşitli reaksiyonlarla geri dönüştürülmesi ile polioller elde etmişler ve bu reaktif poliöl ara ürünlerinden poliüretan sentezi gerçekleştirmişlerdir [62].

Farklı bir çalışma olarak, Trzebiatowska, P.J., ve arkadaşları mono ve dihidroperoksitler ile diizosiyanatların reaksiyonu sonucu çeşitli dimerik perosikarbamatların sentezini gerçekleştirerek, termal ayrışması ve kinetiğini araştırmışlardır [63].

Yine farklı bir yöntem ile, Gopalakrishnan, S., ve arkadaşları kaju fıstık kabuğu sıvısı (CNSL)'ndan üretilen kardanol bazlı polioller ile poliüretan elastomerler hazırlamışlardır. Kardanol bazlı poliölün polipropilen glikol (PPG) 1200 ile karıştırılması sonucu, termal kararlılığı yüksek ve mekanik özellikleri optimum olarak

sonuçlandığı için biyomedikal alanlarda yaygın olarak kullanılabileceği sonucuna varmışlardır [61].



BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. KULLANILAN MALZEMELER

- **Otookside edilmiş soya yağı:** İstenilen miktarda soya yağı oda sıcaklığında, güneş ışığına maruz bırakılarak otooksidasyona maruz bırakılmıştır. Kullanılan soya yağının içeriği Çizelge 3.1.'de belirtilmiştir.

Çizelge 3. 1. Soya yağı içeriği.

Kimyasal Bileşim	%
Linoleik asit	44-62
Oleik asit	19-30
Linolenik asit	4-11
Palmitik asit	7-14
Stearik asit	1.4-5.5

- **Polietilen glikol (PEG 400):** Sigma Aldrich'den temin edilmiştir. Soya yağını hidroksillendirmek amacıyla kullanılmıştır. Kullanılan PEG 400 'ün özellikleri Çizelge 3.2.'de belirtilmiştir.

Çizelge 3. 2. PEG 400 özellikleri.

Kimyasal formülü	$H(OCH_2CH_2)_nOH$
Molekül ağırlığı	380-420, M_n : 400

- **Toluen 2,4 diizosiyanat (TDI):** Sigma Aldrich'den temin edilmiştir. Elde edilen hidroksile soya yağı polimeri ile reaksiyona girmesi sonucu ürean bağlantıları

oluşturmak için kullanılmıştır. Kullanılan TDI'nın özellikleri Çizelge 3.3.'de belirtilmiştir.

Çizelge 3. 3. Toluen 2,4 diizosiyanat (TDI) özellikleri.

Molekül formülü	CH ₃ C ₆ H ₃ (NCO) ₂
Molekül ağırlığı	174.16
Safılık	%95
Kaynama noktası	115-120 °C/10 mmHg
Erime noktası	20-22 °C
Buhar basıncı	0.003 mmg (25°C)
Buhar yoğunluğu	6 (hava v.s)
Yoğunluk	1.214 g/ml 25°C 'de
Saklama sıcaklığı	2-8°C
Kendiliğinden tutuşma sıcaklığı	>1148°F

- **Fe(NO₃)₃.9H₂O:** Sigma Aldrich'den temin edilmiş ve katalizör olarak kullanılmıştır.
- **Diklorometan:** Sigma Aldrich'den temin edilmiş ve çözücü olarak kullanılmıştır.
- **Metanol:** Sigma Aldrich'den temin edilmiş ve çöktürücü olarak kullanılmıştır.
- **Stannous 2-etil hegzanoat:** Sigma Aldrich'den temin edilmiş ve katalizör olarak kullanılmıştır.
- **Fosfor pentaoksit:** Sigma Aldrich'den temin edilmiş ve kurutucu olarak kullanılmıştır.
- **Kalsiyum Hidrür:** MEB'den temin edilmiş ve kurutucu olarak kullanılmıştır.
- **Kloroform:** Sigma Aldrich'den temin edilmiş ve çözücü olarak kullanılmıştır.
- **Toluen:** Sigma Aldrich'den temin edilmiş ve çözücü olarak kullanılmıştır.
- **Aseton:** Emir Kimya'dan temin edilmiş ve çözücü olarak kullanılmıştır.
- **Petrol eteri:** Gurup Deltalar tıbbi ve kimyasal maddeler tarıma yardımcı ürünler sanayi ve ticaret Ltd.Şti'den temin edilmiştir. Yıkama çözeltisi olarak kullanılmıştır.

- **Tetrahidrofuran (THF):** Sigma Aldrich'den temin edilmiş ve çözücü olarak kullanılmıştır.

3.2. KULLANILAN CİHAZ VE MAKİNALAR

3.2.1. Vakum Etüv

Sentezlenen polimerler, üzerinde sıcaklık ayarı, zaman ayarı ve vakum metre bulunan nüve marka 018 model vakum etüv (Şekil 3.3) kullanılarak kurutulmuştur. Basıncı istenilen değere getirmek için REFCO DV-06 model bir vakum pompası kullanılmıştır.



Şekil 3. 1. Vakum etüv ve pompası.

3.2.2. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR)

Sentezlenen polimerlerin infrared spektrumlarının alınmasında, Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü Araştırma Merkezi'nde Alpha Bruker model bilgisayar kontrollü FTIR spektrofotometresi (Şekil 3.4) kullanılmıştır. Elde edilen polimerler film şeklinde ve katı halde olduğu için birkaç tonluk basınç altında KBr ile toz haline getirilerek IR spektrumları alınmıştır.

3.2.3. Nükleer Manyetik Rezonans spektrofotometresi (NMR)

Çankırı Kratekin Üniversitesi Araştırma Merkezi'nde Agilent marka, 600 MHz frekanslı, 14.1 tesla gücüne sahip Premium Compact NMR cihazı (Şekil 3.5) kullanılmıştır. ^1H NMR spektrumları, çözücü olarak CDCl_3 ve standart olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılarak alınmıştır.

3.2.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Sentezlenen polimerlerin T_g (camsı geçi sıcaklığı), T_m (erime sıcaklığı) ve T_d (bozunma sıcaklıkları) Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü Araştırma Merkezi'nde Tetra Hitachi DSC 7000 cihazı (Şekil 3.6) kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümler dakikada $10\text{ }^\circ\text{C}$ arttırılarak $30\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$ arasında yapılmıştır ve alüminyum krozeler kullanılmıştır.

3.2.5. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Sentezlenen polimerlerin termal bozunmaları ve kütle kayıpları Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü Araştırma Merkezi'nde $30\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında, N_2 (azot) atmosferinde ve $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında sta 7300 Thermal Analyser model termogravimetrik cihaz (Şekil 3.7) ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.6. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Sentezlenen çözünebilir soya yağı kopolimerlerinin molekül ağırlıkları Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvar'da Polymer Laboratories PL-GPC-220 marka jel geçirgenlik kromatografi cihazı (Şekil 3.8) ile ölçülmüştür. 30 cm 'lik iki GPC kolonu, RI dedektörü ve enjeksiyon vanasından oluşmaktadır. Bununla birlikte sisteme; viskometre dedektörü ve iki açılı (15° ve 90°) ışık saçılımı detektör de bağlıdır.

Cihaz, dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polistiren ve polietilen oksit ile kalibre edilmiş, taşıyıcı sıvı olan C₄H₈O (THF) kullanılmış, akış hızı 1.0 ml/dk olarak ayarlanmıştır.

3.3. DENEYLERİN YAPILIŞI

3.3.1. Soya Yağının Otooksidasyonu

200 gram soya yağı oda sıcaklığında bir petri kabına yayılarak, 3 ay güneş ışığına maruz bırakılması sonucu otooksidasyona uğratılmıştır (Şekil 3.2).

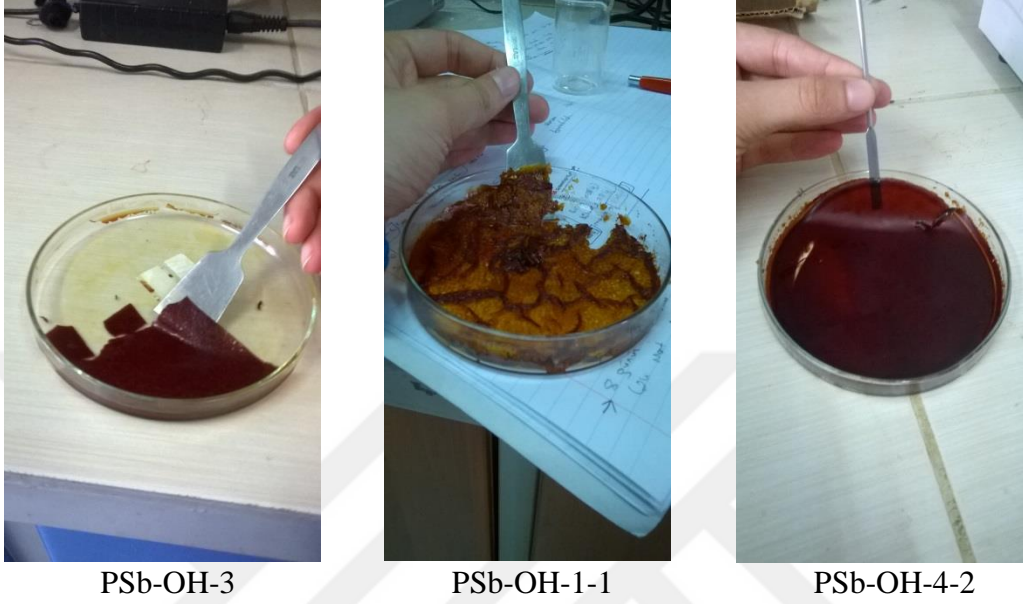


Şekil 3. 2. Otookside soya yağının görünüşü

3.3.2. Otookside Soya yağının PEG 400 ile Hidroksillenmesi

PSb-ox 'den 4.0 gram, PEG 400'den 8.0 gram ve katalizör görevi gören Fe(NO₃).9H₂O 'dan 2.0 gram alınarak bu üç madde bir beher içerisinde 2 gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. İki günün sonunda macun kıvamına gelen malzeme THF (tetrahidrofuran) içinde karıştırılıp, süzüldü. Malzeme saat camına alınarak içerisindeki çözücünün buharlaşması için açık havaya bırakıldı. Ortamdaki demiri uzaklaştırmak için vizkos sıvı saf su ile yıkandı. Vakum etüvde oda sıcaklığında 3 gün boyunca kurutularak, saf PSb-PEG-OH amfifilik kopolimer elde edildi (Şekil 3.3).

Deneysel çalışmada; PSb-ox, PEG 400 ve Fe (NO₃)₃.9H₂O oranları değiştirilerek optimum şartlar belirlenmiştir. Çizelge 4.1’de bu oranlar verilmiştir.

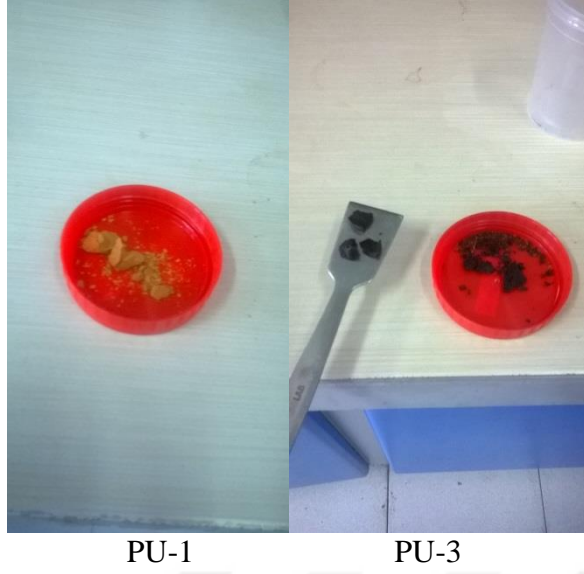


Şekil 3. 3. Hidroksile soya yağı polimerinin görünüşü.

3.3.3. Poliüretan Sentezi

Soya yağının PEG 400 ile hidrosillendirilmesi sonucu elde edilen PSb-PEG-OH amfifilik kopolimerden 1 gram, TDI (tolüen 2,4 diizosiyanat)’dan 1 gram, 10 ml diklorometan ve katalizör görevi gören kalay oktanoat’dan 2 damla konularak bir beher içerisinde oda sıcaklığında 3 gün boyunca karıştırıldı. Üç günün sonunda içerisindeki diklorometan uçuruldu ve macun kıvamına gelen malzeme metanol ile çöktürülerek saflaştırıldı. Son olarak elde edilen malzemelerin vakumlu etüvde oda sıcaklığında üç gün boyunca kurutulması sonucu poliüretan elde edilmiştir (Şekil 3.4).

Çizelge 4.2’de poliüretan sentezinde kullanılan maddelerin oranları verilmiştir.



Şekil 3. 4. Elde edilen poliüretanların görünüşü.

3.3.4. Şişme Deneyleri

PU-1-A kodlu malzeme haricinde, elde edilen tüm poliüretanlarda çapraz bağlanma meydana gelişi için kısmen çözünme gerçekleşmiştir. Bu nedenle elde edilen poliüretanların, oda sıcaklığında distillenmiş suda belirli zaman aralıklarında (2, 4, 8, 12, 24 saat) şişme oranlarına bakılmıştır. Şişme dereceleri eşitlik 3.1 ile hesaplanmıştır.

$$\text{Şişme oranı (\%)} = 100 \times \frac{m_{\text{şişme}} - m_{\text{kuru}}}{m_{\text{kuru}}} \quad (3.1)$$

m_{kuru} = Kuru polimerin ağırlığı

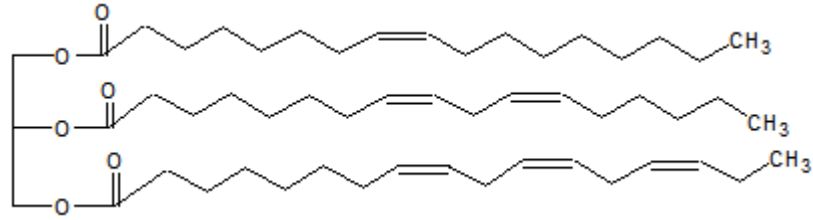
$m_{\text{şişme}}$ = Şişen polimerin ağırlığı

BÖLÜM 4

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 OTOOKSİDE SOYA YAĞININ HİDROKSİLENMESİ SONUÇLARI

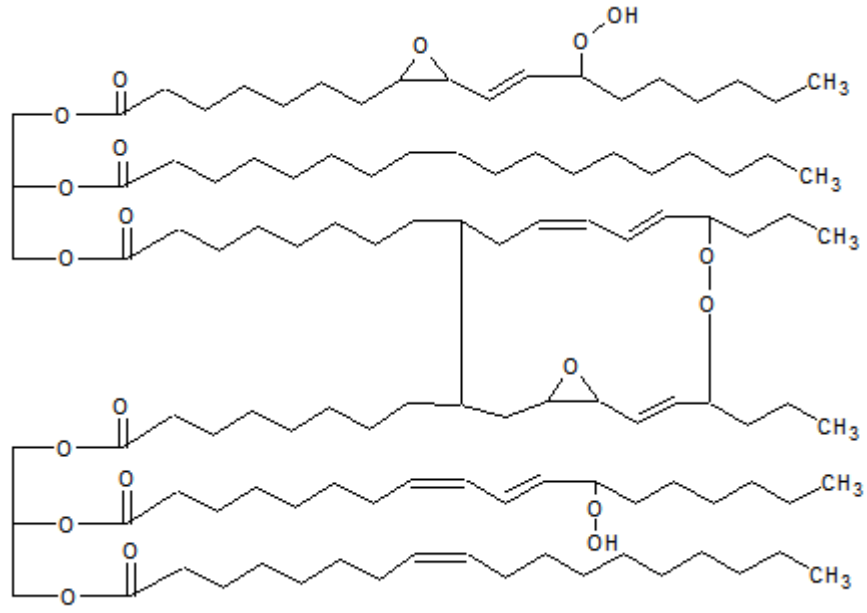
Soya yağının otooksidasyona uğraması sonucu, yapıdaki epoksit grupları PEG 400 ile açılarak hidroksil uçlara dönüştürülmüştür. Soya yağının otooksidasyon yoluyla polimerleşme reaksiyonu ve otookside olmuş soya yağının PEG 400 ile hidroksillenme reaksiyonu Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Reaksiyon sonuçları ise, tablo halinde Çizelge 4.1. de verilmiştir.



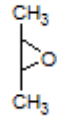
Soya yağı

↓ Hava O₂

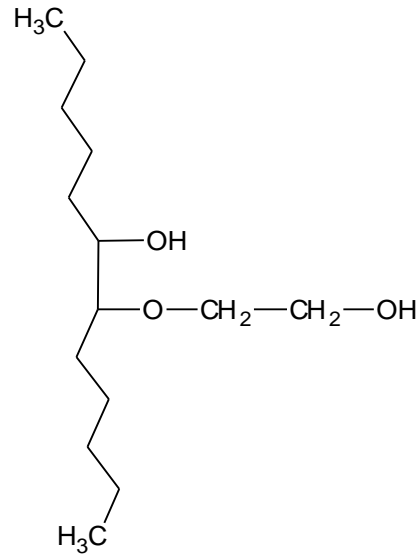
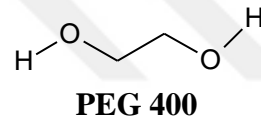
Şekil 4. 1. Polimerik otookside soya yağı (PSb-ox).



Şekil 4. 2. (devam ediyor)



+



Şekil 4. 3. Polimerik otookside soya yağının hidroksillenme reaksiyonu.

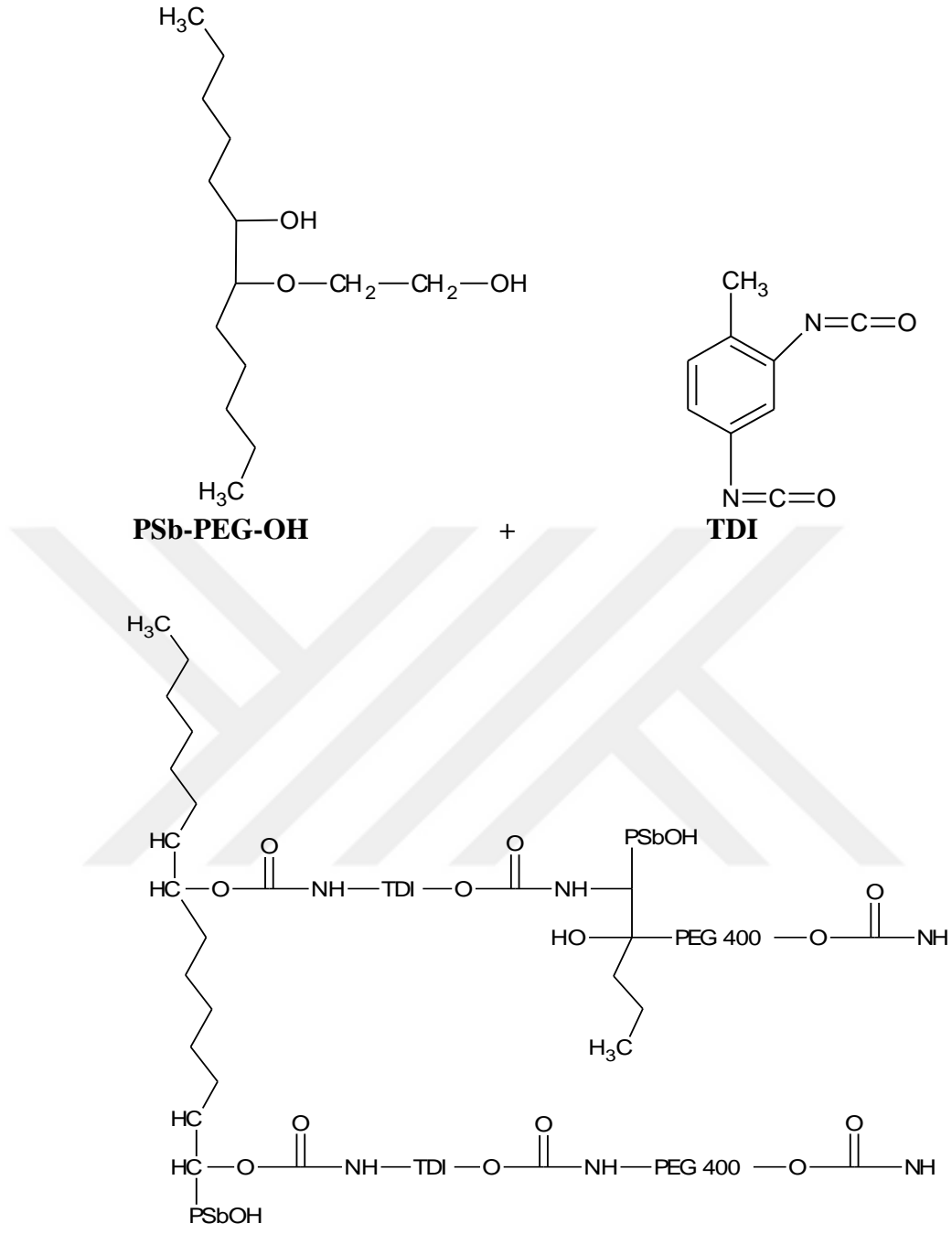
Çizelge 4. 1. Amfifilik kopolimer eldesi deneysel oran ve sonuçları.

Kopolimer Kodları	Soya Yağı Polimeri (g)		PEG 400 (g)	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (g)	Polimer verimi (g)	GPC		
						M _n	M _w	MWD
PSb-OH-1-A	PSb-ox	4,0	8,0	2,0	2,12	-	-	-
PSb-OH-1-B	PSb-ox	4,0	8,0	2,0	1,91	-	-	-
PSb-OH-1-1	PSb-ox	4,0	8,0	1,0	3,87	-	-	-
PSb-OH-2-B	PSb-ox	4,0	4,0	2,0	2,00	-	-	-
PSb-OH-2-1	PSb-ox	4,0	4,0	1,0	3,97	50.110	215.300	4.296
PSb-OH-3-B	PSb-ox	4,0	2,0	2,0	5,93	-	-	-
PSb-OH-3-1	PSb-ox	4,0	2,0	1,0	3,45	191.500	496.100	2.591
PSb-OH-4-B	PSb-ox	8,0	4,0	4,0	7,01	-	-	-
PSb-OH-4-1	PSb-ox	8,0	2,0	2,0	3,91	-	-	-
PSb-OH-4-2	PSbox	8,0	1,0	1,0	8,59	358.400	452.100	1.262

4.2. POLİÜRETAN SENTEZİ SONUÇLARI

Otookside edilmiş polimerik soya yağının, farklı ağırlık oranlarında PEG 400 ile reaksiyona girmesi ile PSb-PEG-OH amfifilik kopolimeri sentezlenmiştir. Elde edilen hidroksillendirilmiş soya yağı polimerinin, TDI ile reaksiyona girmesi sonucunda oda sıcaklığında poliüretan sentezi gerçekleştirilmiştir. Poliüretan reaksiyonu Şekil 4.3'de ve reaksiyon sonuçları ise Çizelge 4.2'de gösterilmiştir.

Elde edilen PSb-OH/TDI poliüretanlar sert ve kırılğan özellikte çapraz bağlı olarak elde edilmiştir. Çapraz bağlanma meydana geldiği için kısmen çözünme gerçekleşmiştir. Sadece PU-1-A kodlu poliüretan kloroform'da tamamen çözülmüştür.



Şekil 4. 4. Poliüretan sentezi.

Çizelge 4. 2. Poliüretan sentezi deneysel çalışma oran ve sonuçları.

Poliüretan kodları	Amfililik kopolimer (g)		TDI (g)	Kalay oktano at (g)	1,2 dikloro metan (g)	Polimer verimi (g)	Fiziksel özellikler
PU-1-A	PSb-OH-1-A	1,0	1,0	2 damla	10 ml	0,87	Sert
PU-1-B	PSb-OH-1-B	1,0	1,0	2 damla	10 ml	0,67	Sert
PU-2-B	PSb-OH-2-B	1,0	1,0	2 damla	20 ml	0,77	Toz
PU-3-B	PSb-OH-3-B	1,0	1,0	2 damla	10 ml	1,25	Film (çok sert)
PU-4-B	PSb-OH-4-B	1,0	1,0	2 damla	10ml	1,38	Toz ve film (sert)
PU-1-1	PSb-OH-1-1	1,0	1,0	2 damla	10 ml	0,69	Toz ve film (az sert)
PU-2-1	PSb-OH-2-1	1,0	1,0	2 damla	30 ml	1,79	Toz ve film (az sert ve kırılğan)
PU-3-1	PSb-OH-3-1	1,0	1,0	2 damla	20 ml	1,51	Toz ve film (az sert, ve kırılğan)
PU-4-1	PSb-OH-4-1	1,0	1,0	2 damla	20 ml	1,03	Toz ve film (az sert, kırılğan)
PU-4-2	PSb-OH-4-2	1,0	1,0	2 damla	20 ml	0,98	Toz

4.3. SPEKTRAL ÖZELLİKLER

4.3.1. FTIR Analizleri

Oksitlenen soya yağı polimerinin FTIR spektrumunda 3400 cm^{-1} dalga boyunda hidroperoksit grubuna ait pik ve 732 cm^{-1} dalga boyunda epoksit grubu gözlenmiştir. Ayrıca, 1739 cm^{-1} dalga boyunda karbonil (C=O) piki, 1162 cm^{-1} dalga boyunda (C-O-C) piki, 2923 cm^{-1} ve 2853 cm^{-1} de (C-H) gerilmelerine ait pik gözlenmiştir (Şekil 4.4).

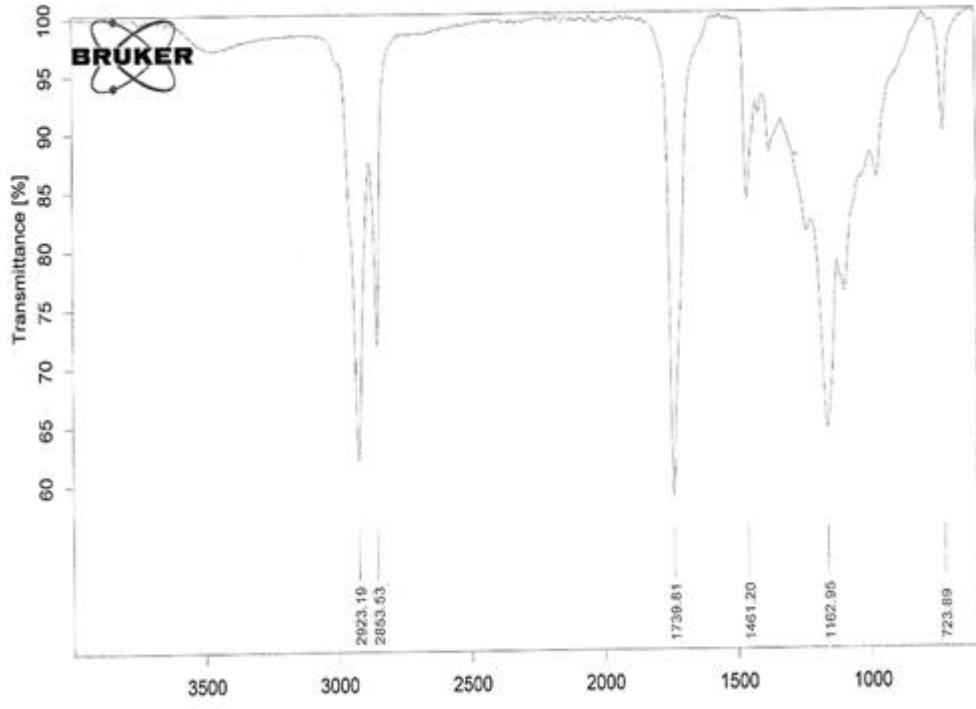
PSb-OH-1-B kodlu hidroksile soya yağı polimerinin FT-IR spektrumunda 3422 cm^{-1} dalga boyunda (-OH) grubuna ait karakteristik pik ve 1095 cm^{-1} 'de polietilen glikol 400 (PEG) den kaynaklı (C-O-C) bağıını gösteren pik gözlenmiştir (Şekil 4.5).

Farklı olarak standart PEG 400 kullanılarak elde edilen PSb-OH-1-A kodlu hidroksile soya yağı polimerinin FT-IR spektrumunda ise, (-OH) grubuna ait pik görülmemiş, ve Polietilen Glikol 400 (PEG)'den kaynaklı (C-O-C) bağıını gösteren pik gözlenmemiştir (Şekil 4.6).

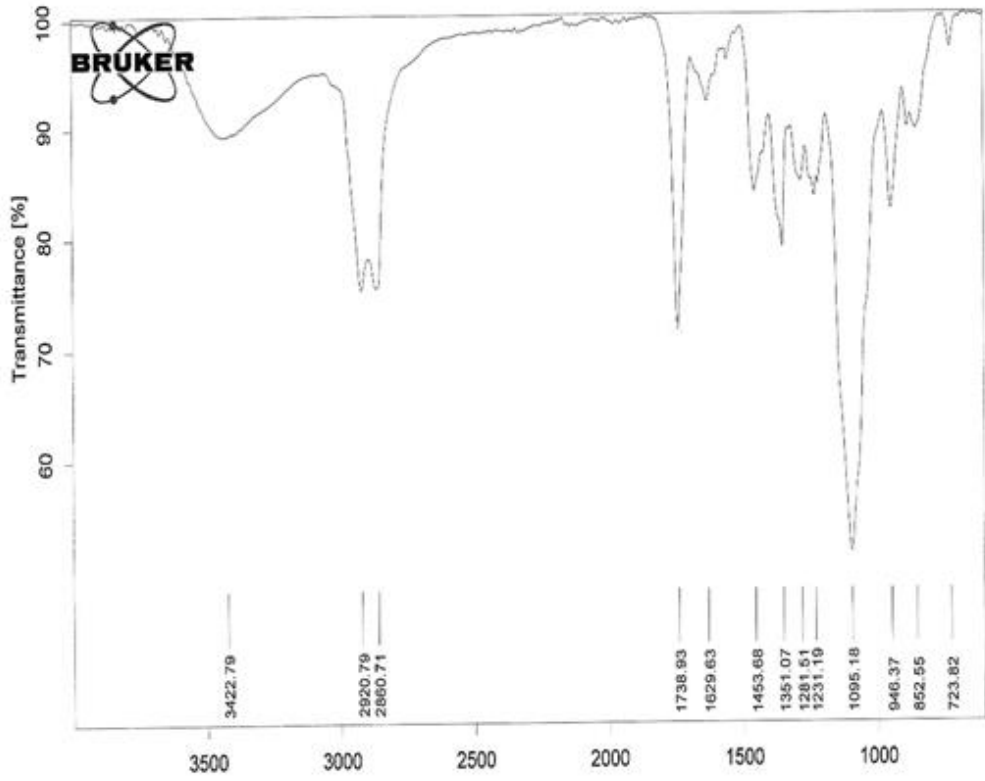
Benzer Şekilde PSb-OH-2, PSb-OH-3 ve PSb-OH-4 kodlu hidroksile soya yağı polimerlerinin FTIR spektrumları Ek Açıklamalar A. kısmında gösterilmiştir.

Elde edilen poliüretan örneklerinde PU-1-B için, 3283 cm^{-1} dalga boyunda -NH gerilmesi, 1733 cm^{-1} dalga boyunda üretan yapısında bulunan karbonil (C=O) grubu, ve 1533 cm^{-1} 'de -NH bükülmesinden oluşan pikler görülmektedir. Farklı olarak PU-2, PU-3,ve PU-4 kodlu poliüretan örneklerinde 2270 cm^{-1} dalga boyu civarında N=C=O grubu görülmüştür (Şekil 4.7).

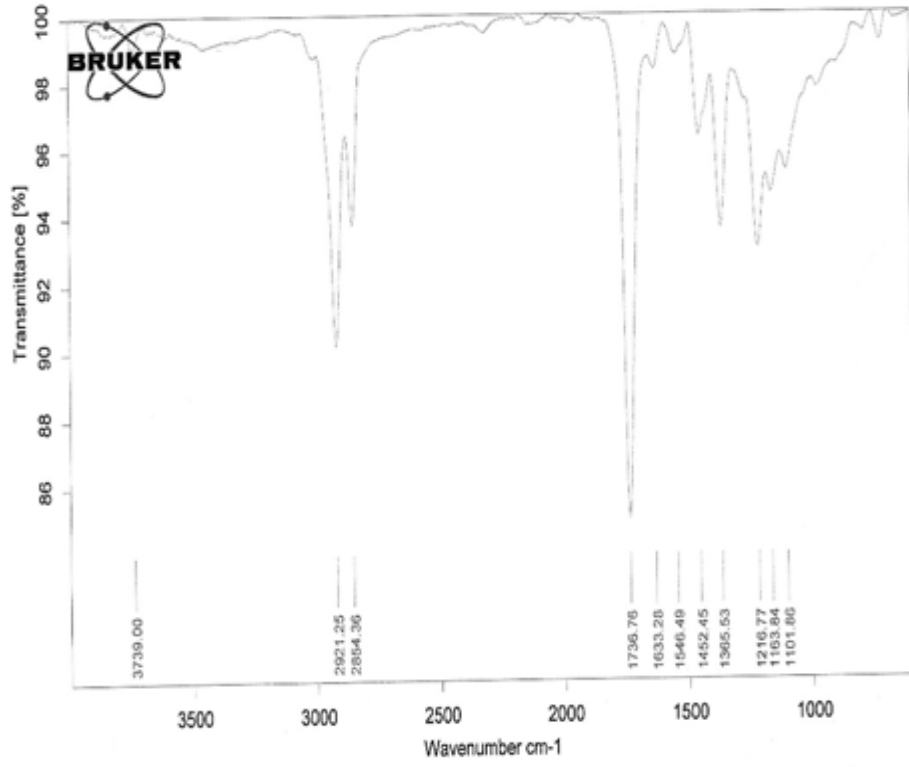
Ayrıca, PU-1-1, PU-2-1, PU-3-1, PU-4-1 ve PU-4-2 kodlu soya yağı polimerlerinin FTIR spektrumları da Ek Açıklamalar A. kısmında verilmiştir.



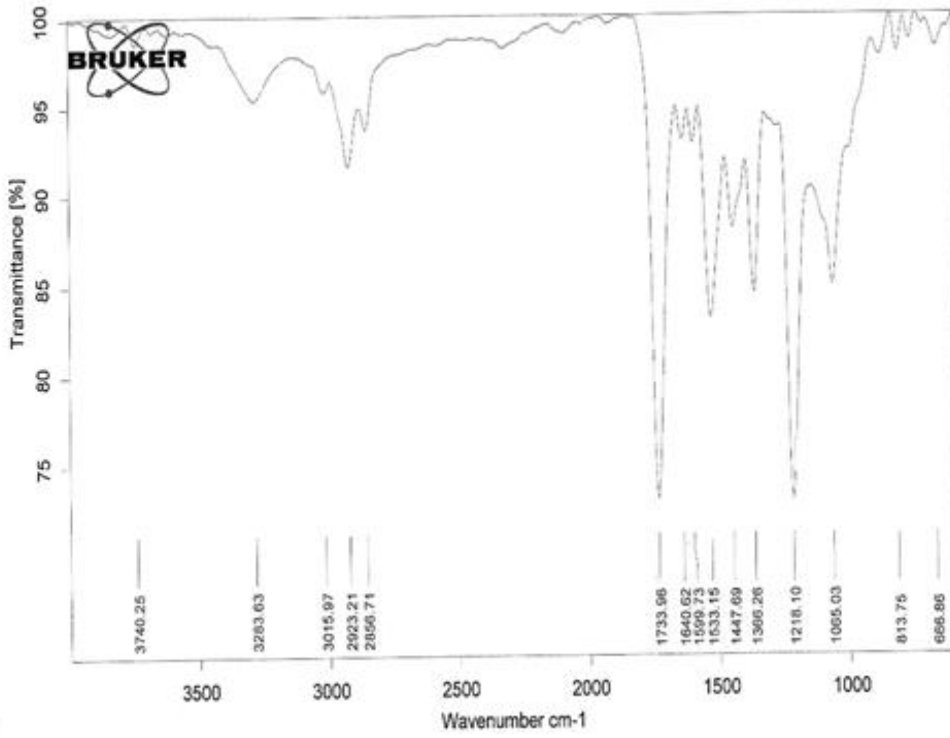
Şekil 4. 5. Otookside soya yağı polimerinin FT-IR spektrumu.



Şekil 4. 6. Hidroksile soya yağı FT-IR spektrumu (PSb-OH-1-B).



Şekil 4. 7. Hidroksile soya yağı FT-IR spektrumu (PSb-OH-1-A).



Şekil 4. 8. Poliüretan FT-IR spektrumu (PU-1-B).

4.3.2. ¹H NMR Analizleri

Oksitlenen soya yağı polimerlerinin ¹H NMR spektrumunda 5.3 ppm' de (-CH=CH-), 4.1-4.2 ppm' de CH₂O(OC-)-CHO(OC-)-CH₂-O(OC-), 2.75 ppm' de (CH=CH-CH₂-CH=CH-), 2.29 ppm' de (-CH₂-COO-), 1.99 ppm' de (-CH₂-CH₂-CH=CH-), 1.59 ppm' de (-CH₂-CH₂-COO-), 1.24-1.28 ppm' de (CH₂)_n, 0.86 ppm' de [CH₃(CH₂)_n] piki gözlenmiştir (Şekil 4.8).

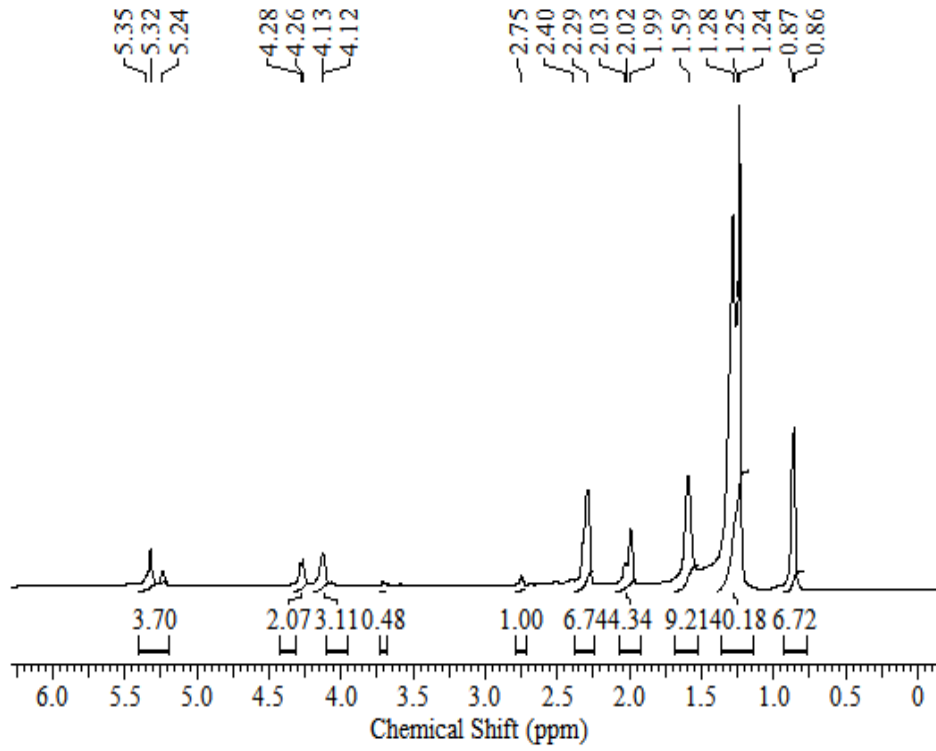
PEG 400 kullanılarak elde edilen PSb-OH-1-B kodlu hidroksile soya yağı polimerinin ¹H NMR spektrumunda 3.63 ppm' de (-HC-OH), 4.1 ppm' de (-O-CH₂-CH₂-OH) yeni pikler gözlenmiştir (Şekil 4.9).

Farklı olarak standart PEG 400 kullanılarak elde edilen Psb-OH-1-A kodlu hidroksile soya yağı polimerinin ¹H NMR spektrumunda ise, 3.65 ppm' de (-HC-OH), 4.1-4.3 ppm' de (O-CH₂-CH₂-OH), ve 7.26 ppm' de kloroform çözücü piki gözlenmiştir (Şekil 4.10).

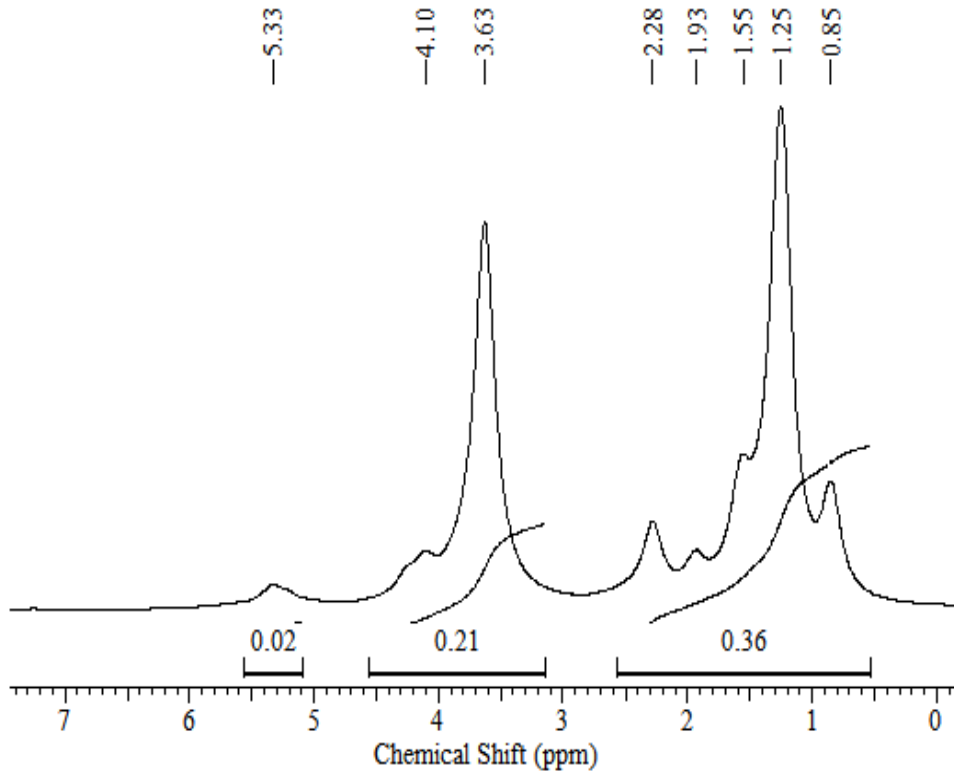
PU-1-A kodlu örneğin ¹H NMR spektrumunda, 0.84 ppm' de [CH₃(CH₂)_n], 1.26 ppm' de (CH₂)_n, 1.54 ppm' de (-CH₂-CH₂-COO-), ve 7.26 ppm' de kloroform çözücü piki gözlenmiştir (Şekil 4.11).

Ayrıca, PSb-OH-3-1, PSb-OH-4-1 ve PSb-OH-4-2 kodlu hidroksile soya yağı polimer örneklerinin ¹H NMR spektrumu Ek Açıklamalar B. kısmında verilmiştir.

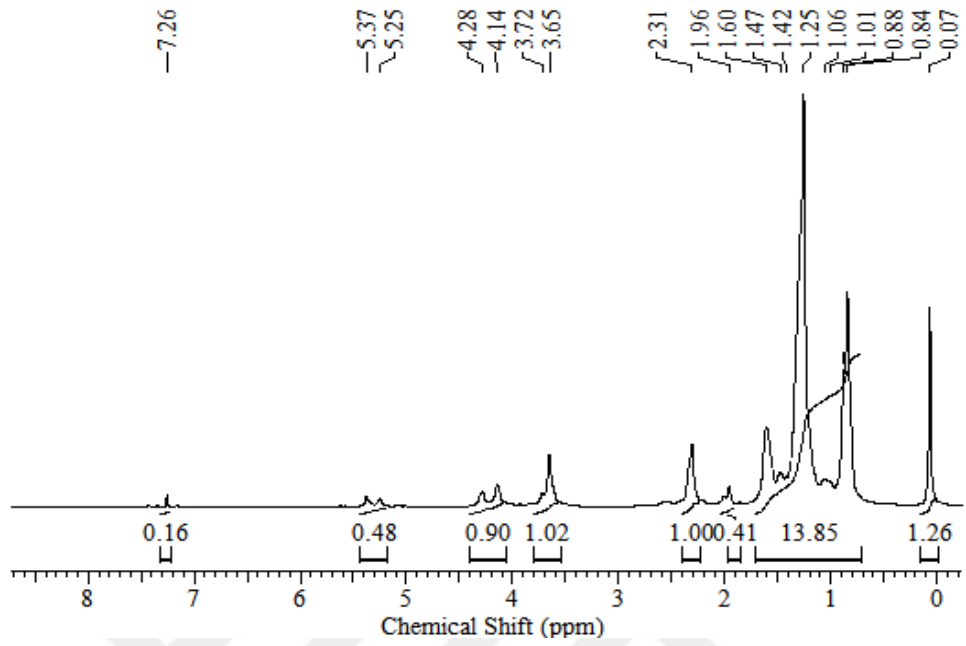
PU-1-B, PU-2, PU-3, PU-4, PU-1-1, PU-2-1, PU-3-1, PU-4-1, ve PU-4-2 kodlu elde edilmiş poliüretanlar kloroformda çözünmediği için ¹H-NMR çekimi yapılmamıştır. Yine aynı şekilde PSb-OH-2, PSb-OH-3, PSb-OH-4, PSb-OH-1-1 ve PSb-OH-2-1 kodlu hidroksile soya yağı polimerleri için de ¹H NMR çekimi yapılmamıştır.



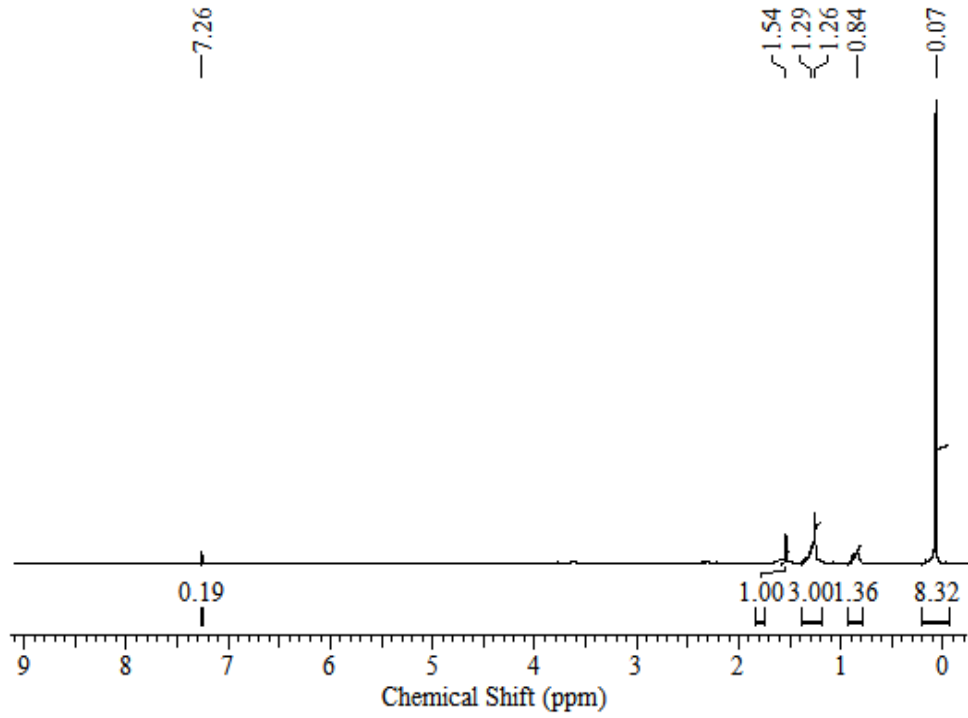
Şekil 4. 9. Otookside soya yağı polimerinin ^1H NMR spektrumu.



Şekil 4. 10. Hidroksile soya yağı ^1H NMR spektrumu (PSb-OH-1-B).



Şekil 4. 11. Hidroksile soya yağı ^1H NMR spektrumu (PSb-OH-1-A).



Şekil 4. 12. Poliüretan ^1H NMR spektrumu (PU-1-A).

4.4. TERMAL ÖZELLİKLER

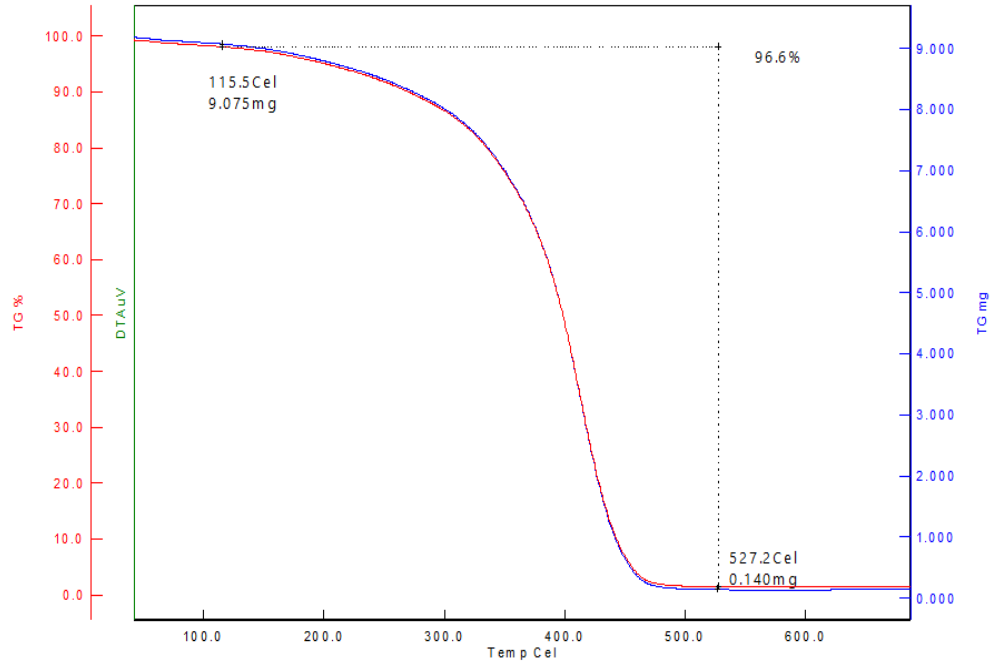
Polimerik soya yağı PSb-ox, hidroksillenmiş polimerik soya yağı kopolimeri ve poliüretan numunelerin TGA/DSC termal analiz sonuçları Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4. 3. Termal analiz sonuçları.

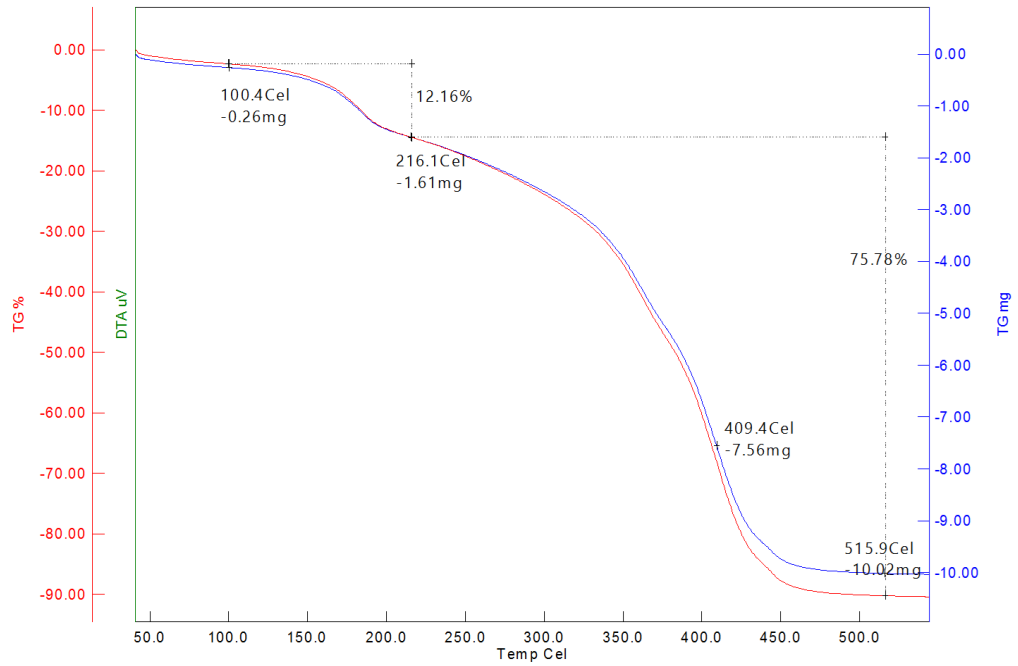
NUMUNE	DSC (°C)				TGA (°C)				
	Tg1	Tg2	Te1	Te2	Tb1	Tb2	Tb3	Tb4	Tb5
Psb-ox	-38	-16.4			115	414	527		
PSB-OH-1-A				181	71.6	481.8			
PSb-OH-1-B	-22								
PSb-OH-2-B	18		36	184	100.4	216.1	515.9		
PSb-OH-3-B	15		35						
PSb-OH-1-1	11		88	169	102	503			
PSb-OH-2-1	7	14		174	88.8	482.3			
PSb-OH-4-1	9	19	35	176	76.7	484.7			
PSb-OH-4-2	21		36						
PU-1-A					103.6	218.6	321.0	401.3	483.3
PU-1-B	-19	-11	77						
PU-2-B	-25	-9	54	173	112.4	216.5	312.1	390.8	498.0
PU-3-B				177	137.8	209.7	280.1	385.8	493.0
PU-4-B	-24		46	176	97.3	225.8	311.4	396.2	500.0
PU-1-1				168	107.5	302.5	384.8	502.7	
PU-2-1				181	112.5	311.7	395.7	506.9	
PU-3-1	-25			178	81.1	212.6	397.1	517.7	
PU-4-1			51	180	109.4	215.2	313.4	505.5	
PU-4-2	-19		46	174	106.6	208.8	308.7	391.8	514.4

Te: Erime sıcaklığı, Tg: Camısı geçiş sıcaklığı, Tb: Bozunma sıcaklığı

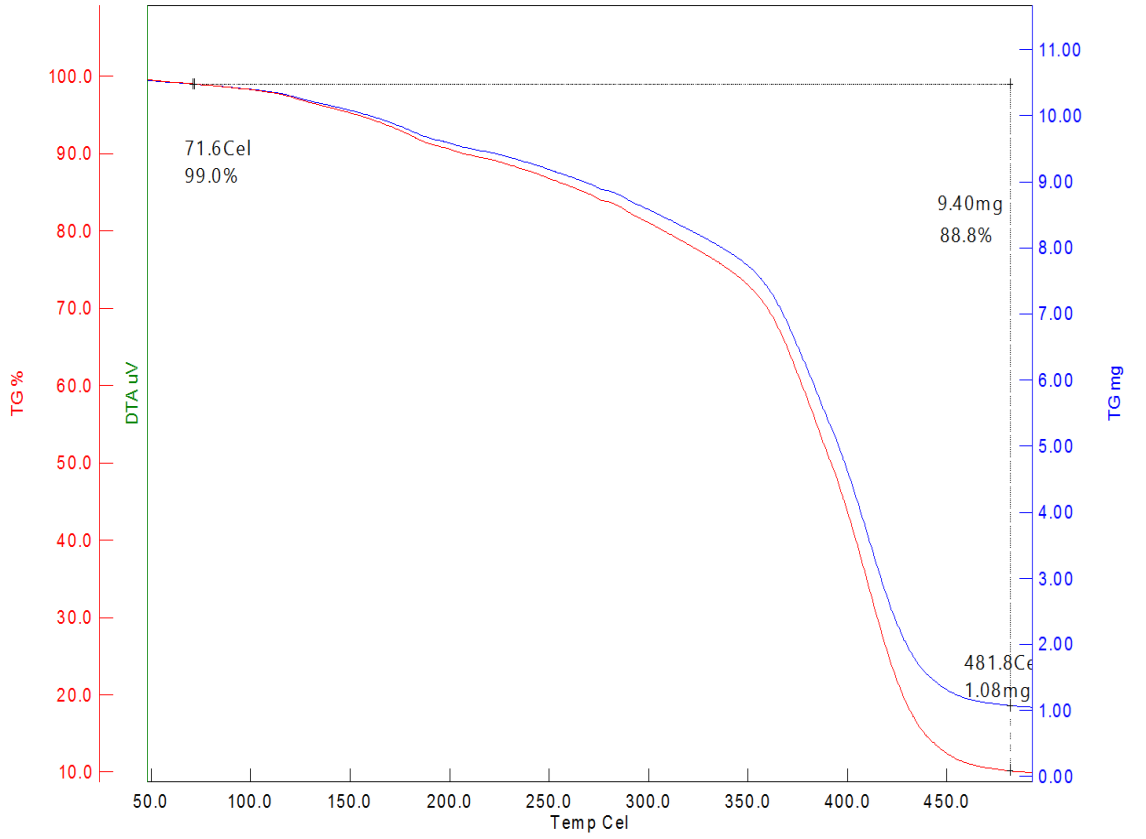
4.4.1. TGA Analizleri



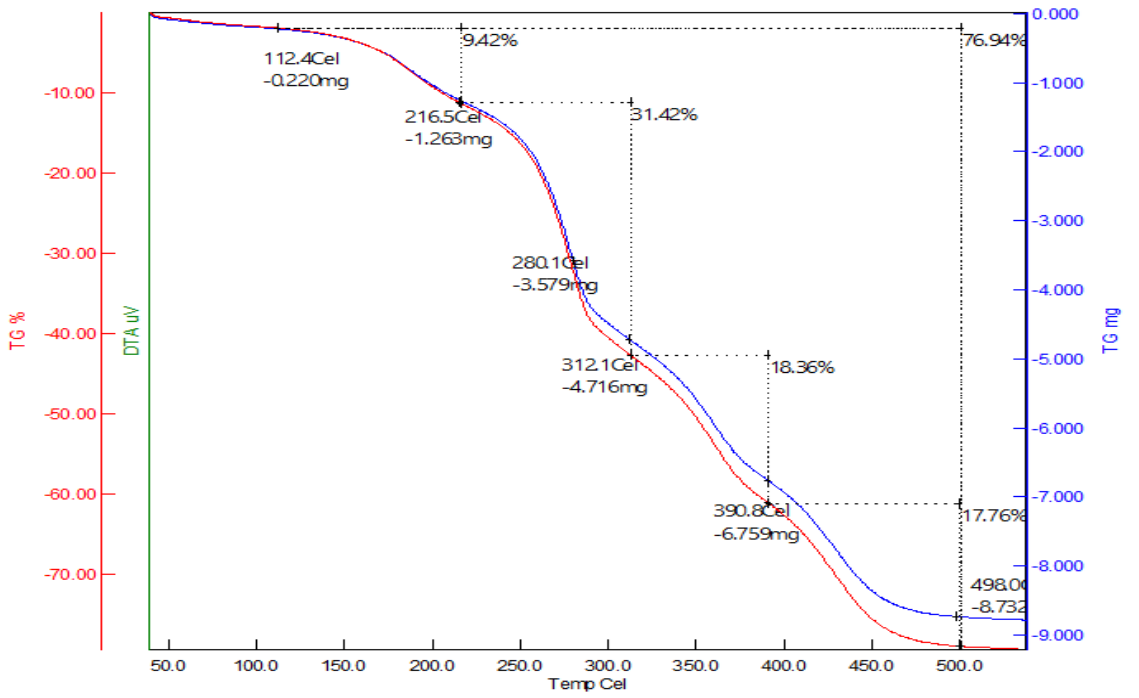
Şekil 4. 13. Ootokside soya yağı polimeri (PSb-ox) TGA analizi.



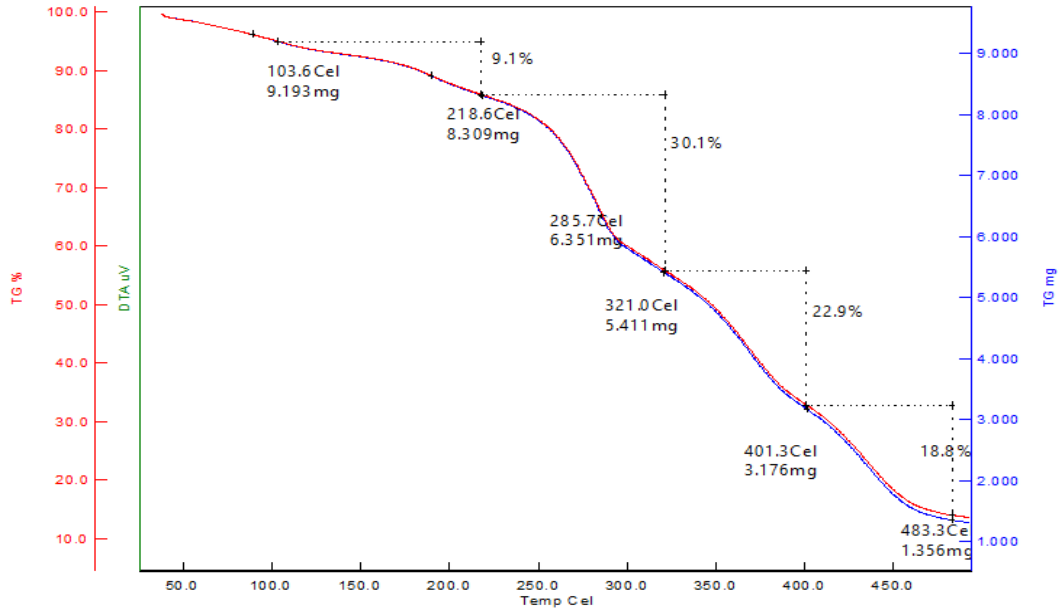
Şekil 4. 14. Hidroksile soya yağı kopolimeri (PSb-OH-2) TGA analizi.



Şekil 4. 15. Hidroksile soya yağı kopolimeri (PSb-OH-1-A) TGA analizi.



Şekil 4. 16. Poliüretan (PU-2) TGA analizi.



Şekil 4. 17. Poliüretan (PU-1-A) TGA analizi.

PSb-ox otookside soya yağı TGA Analizinden, 115.5 – 527.2 °C arasında %96.6 kütle kaybı gerçekleşmiştir. Tek kütleli bozunma gerçekleşmiştir (Şekil 4.12).

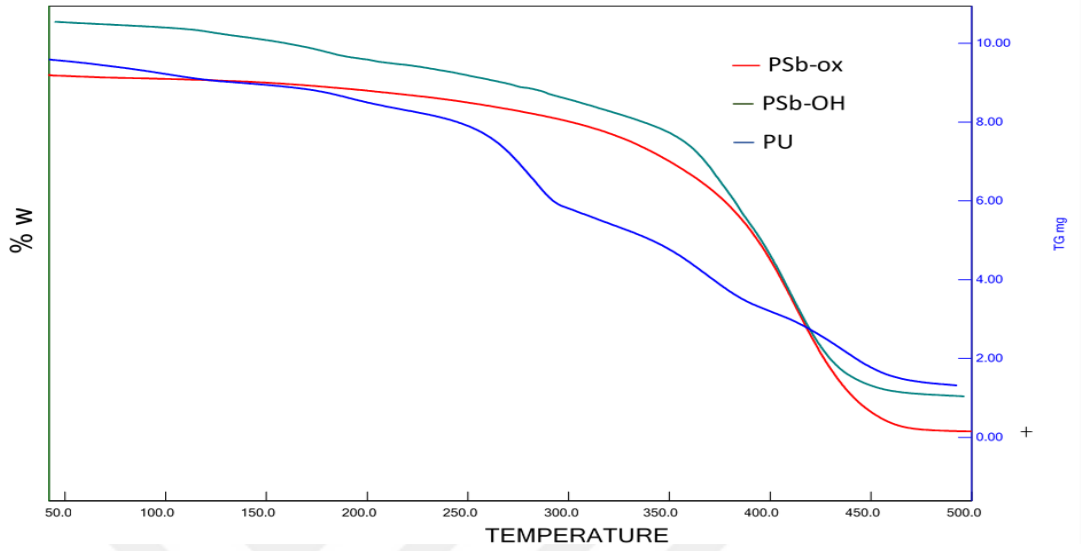
Hidroksile Soya Yağı Kopolimeri TGA Analizinden, 100.4 – 216.1 °C arasında %12.16 kütle kaybı, 216.1 – 515.9 °C arasında %75.78 olmak üzere iki kademeli kütle kaybı olmuştur (Şekil 4.13).

Hidroksile Soya Yağı Kopolimeri TGA Analizinden, 71.6 – 481.8 °C arasında %88.8 tek kütleli bozunma gerçekleşmiştir (Şekil 4.14).

Poliüretan TGA Analizinden, 112.4 – 216.5 °C arasında %9.42, 216.5-312.1 °C arasında %31.42, 312.1 – 390.8 °C arasında %18.36, 390.8- 498.0 °C arasında 112.4-498.0 °C arasında toplam %76.94 olmak üzere dört kütleli bozunma olmuştur (Şekil 4.15).

Poliüretan TGA Analizinde, 103.6 – 218.6 °C arasında %9.1, 218.6 – 321.0 °C arasında %30.1, 321.0 – 401.3 °C arasında %22.9, 401.3 – 483.3 °C arasında %18.8 kütle kaybı görülmüştür. Dört kütleli bozunma gerçekleşmiştir (Şekil 4.16).

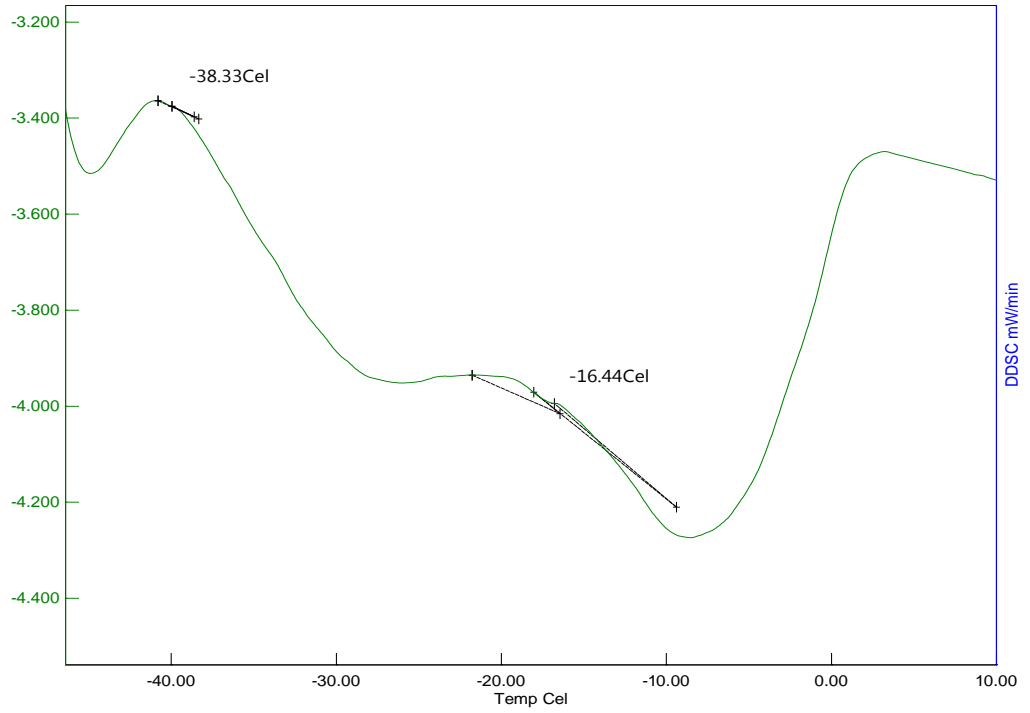
Soya yağı polimeri, hidroksile soya yağı kopolimeri ve poliüretanın TGA eğrilerinin karşılaştırması Şekil 4.17'de yer almaktadır.



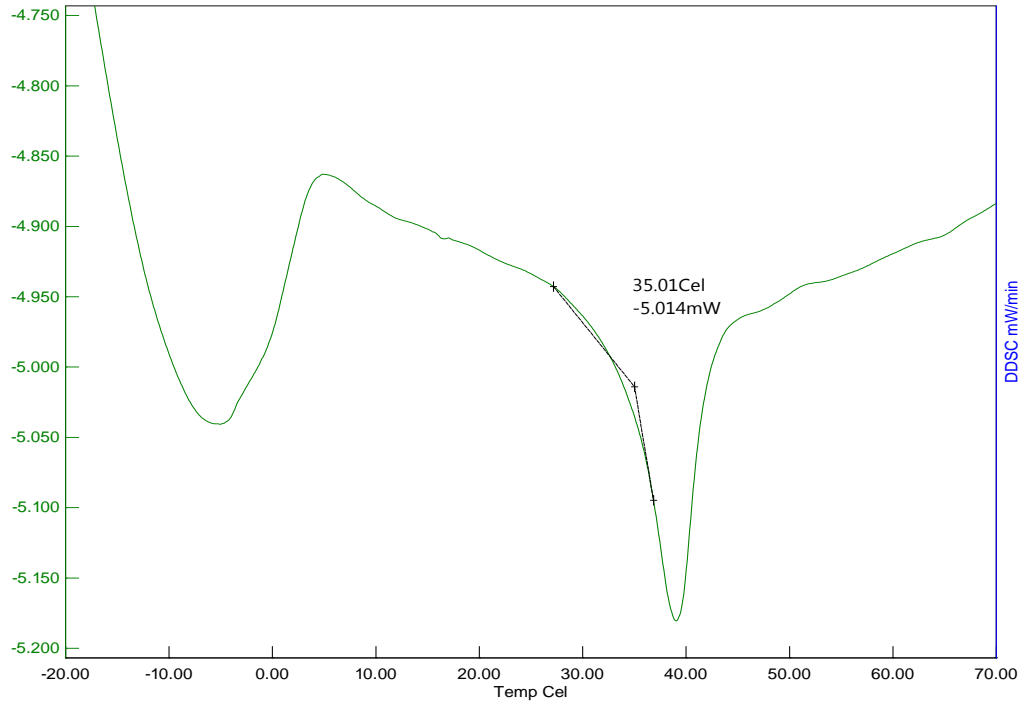
Şekil 4. 18. Soya yağı polimeri, hidroksile soya yağı kopolimeri ve poliüretan TGA eğrileri.

PSb-OH-1-1, PSb-OH-2-1, PSb-OH-4-1, kodlu hidroksile soya yağı polimerleri ve PU-2, PU-3, PU-4, PU-1-1, PU-3-1, PU-4-1 ve PU-4-2 kodlu poliüretan örnekleri için TGA analizleri Ek Açıklamalar D. kısmında verilmiştir.

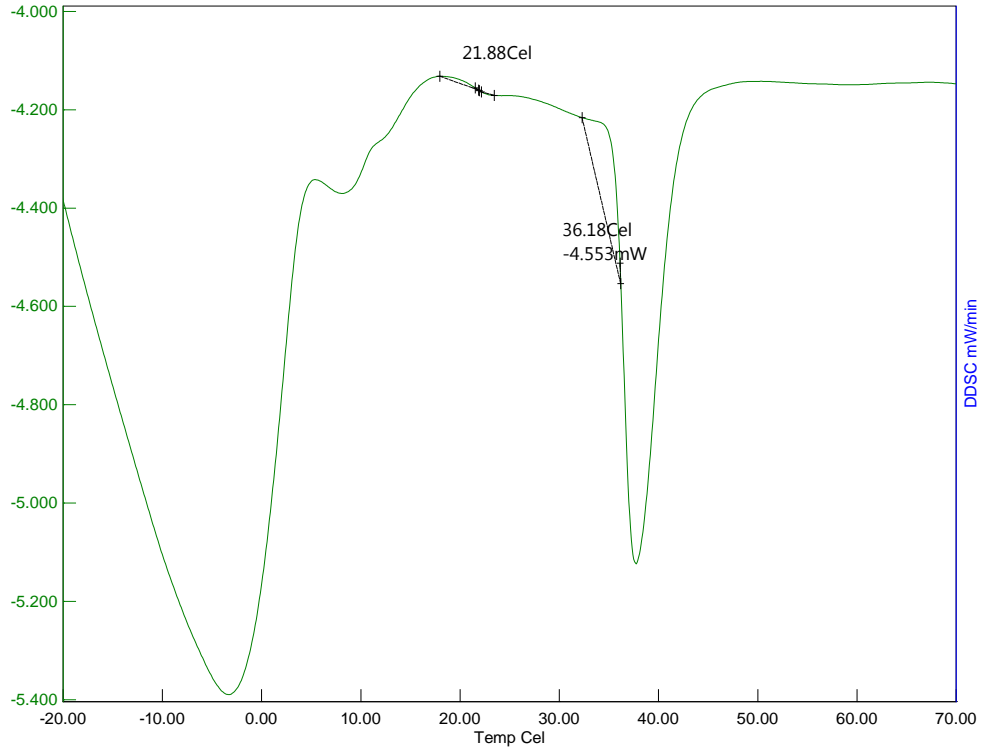
4.4.2. DSC Analizleri



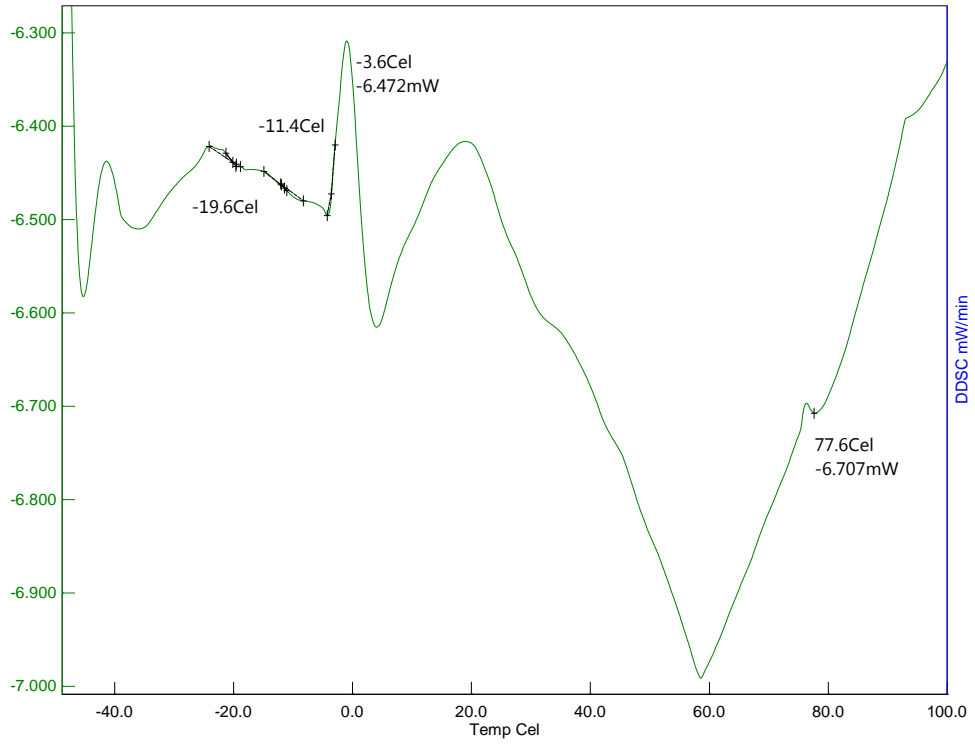
Şekil 4. 19. Ootokside soya yağı polimeri (PSb-ox) DSC analizi.



Şekil 4. 20. Hidroksile soya yağı kopolimerleri (PSb-OH-3) DSC analizi.



Şekil 4. 21. Hidroksile soya yağı kopolimeri (PSb-OH-4-2) DSC analizi.



Şekil 4. 22. Poliüretan (PU-1-B) DSC analizi.

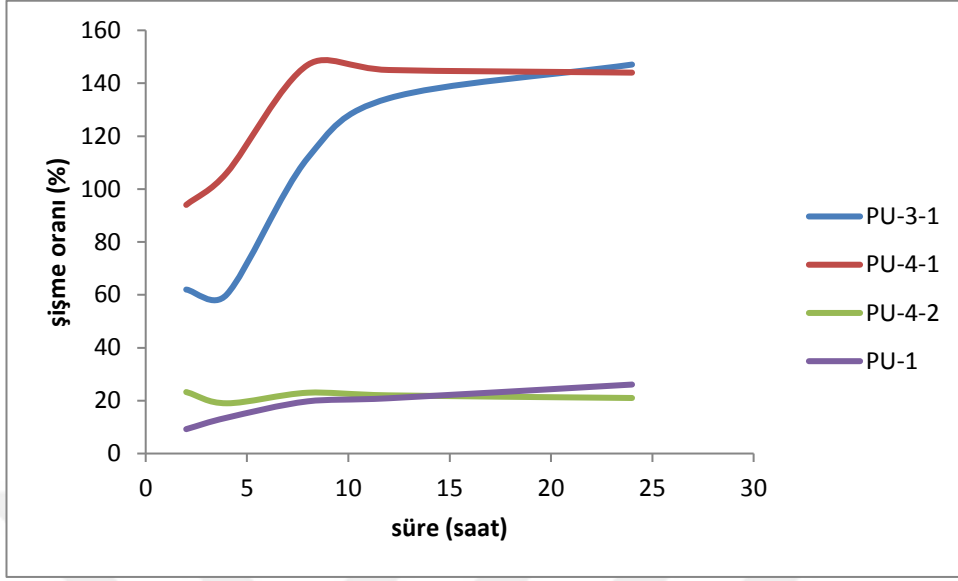
DSC analizi sonucu grafikleri (Şekil 4.18), (Şekil 4.19), (Şekil 4.20), (Şekil 4.21)'de gösterilmiştir. Ayrıca PSb-OH-1-1, PSb-OH-2-1, PSb-OH-2-B, PSb-OH-3-B, PSb-OH-4-1, kodlu hidroksile soya yağı polimerleri ve PU-2, PU-4, PU-4-1, PU-4-2 kodlu poliüretan örnekleri için de DSC analizleri Ek Açıklamalar E. kısmında verilmiştir. Aynı zamanda Tg camsı geçiş sıcaklığı, Te erime ve Tc kristal sıcaklığı tespit edilmiş ve Çizelge 4.3'de belirtilmiştir.

4.5. ŞİŞME TESTLERİ

Poliüretan numunelerin suda şişme yüzde oranları Çizelge 4.4 ve Şekil 4.22'de verilmiştir.

Çizelge 4. 4. Poliüretanların sudaki yüzde şişme oranları.

Kod	2 h (%)	4 h (%)	8 h (%)	12 h (%)	24 h (%)
PSb-OH/PEG/TDI PU-1-B	9.22	13,55	19.74	20.90	26.08
PSb-OH/PEG/TDI PU-2-B	-	-	-	-	-
PSb-OH/PEG/TDI PU-3-B	1.70	1.55	2.11	2.25	3.65
PSb-OH/PEG/TDI PU-4-B	1.80	0.90	2.30	2.70	2.65
PSb-OH/PEG/TDI PU-1-1	1.83	2.10	3.70	3.70	3.69
PSb-OH/PEG/TDI PU-2-1	-	-	-	-	-
PSb-OH/PEG/TDI PU-3-1	62.0	60.12	111.76	134.31	147.06
PSb-OH/PEG/TDI PU-4-1	94	106.12	146.94	145	144
PSb-OH/PEG/TDI PU-4-2	23.25	19	23	22	21



Şekil 4. 23. Poliüretanların sudaki yüzde şişme oranları.

Poliüretan yapısında bulunan PEG miktarı düşürüldükçe sudaki şişme oranı azalmaktadır. Poliüretanların daha fazla şişme oranına sahip olması, çapraz bağ oranının daha az oluştuğunu göstermektedir. Yani daha az çapraz bağ oluşumu ile poliüretan yapısına su girişi daha kolay olmaktadır.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR

Bu çalışmada, yenilenebilir kaynak olan soya yağı kullanılarak özellikle medikal ve endüstriyel uygulamalarda kullanılan poliüretan sentezi ve amaçlanmış ve karakterizasyonu yapılmıştır.

İlk olarak otooksidasyonla polimerik soya yağı (PSb-ox) elde edilmiştir. Daha sonra soya yağı asidik fonksiyonel gruplarının PEG 400 kullanılarak hidroksil uçlara dönüştürülmesi ile PSb-PEG-OH amfifilik kopolimerleri elde edilmiştir. Bunun için katalizör olarak kullanılan $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ miktarları ve PEG 400 oranları değiştirilmiştir.

PEG 400 miktarı düşürüldükçe, amfifilik kopolimer daha açık renkli, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ miktarı düşürüldükçe de amfifilik kopolimer daha koyu renkli olarak elde edilmiştir. Poliüretanlar ise daha koyu renkli olarak elde edilmiştir.

PSb-OH-2-1, PSb-OH-3-1, PSb-OH-4-2 kodlu hidroksile soya kopolimerlerinin molekül ağırlık sonuçları GPC analizinden sırasıyla 215.300, 496.100 ve 452.100 g/mol olarak bulunmuştur. Grafikleri Ek Açıklamalar C.'de verilmiştir.

Viskoz olarak elde edilen polimerik soya yağı, hidroksile soya yağı polimerleri ve elde edilen poliüretanların fotoğrafları Şekil 3.2, 3.3 ve 3.4'da (3.3.1, 3.3.2 ve 3.3.3 bölümlerde) verilmiştir.

İkinci çalışma olarak, hidroksillenmiş polimerik soya yağının TDI ile reaksiyona girmesi sonucu PSb-PEG-OH/TDI poliüretanları sentezlenmiştir.

Otookside edilmiş soya yağı polimerinin FTIR spektrumunda 3400 cm^{-1} dalga boyunda hidroperoksit grubuna ait pik ve 732 cm^{-1} dalga boyunda epoksit grubunun gözlenmesi otookside soya yağı polimerinin yapısını doğrulamaktadır [8].

Hidroksile soya yağı polimerinin FTIR spektrumunda ise, 3422 cm^{-1} dalga boyunda –OH varlığını gösteren yayvan bir pik ve 1095 cm^{-1} dalga boyunda PEG 400 ‘den kaynaklı (C-O-C) piki PSb-PEG-OH kopolimer yapısını doğrulamaktadır [40].

Elde edilen PSb-PEG-OH/TDI çapraz bağlı poliüretanların FTIR analizi sonucunda, 3282 cm^{-1} dalga boyunda –NH, 1733 cm^{-1} dalga boyunda üretan yapısında bulunan C=O ve 1533 cm^{-1} ‘de –NH bükülmesinden oluşan poliüretan pikleri bulunmuştur.

Otookside soya yağı polimerinin H-NMR analizinde 2.75 ppm ‘de epoksi halkasının –C-H protonlarının gözlenmesi otookside soya yağı polimerinin yapısını doğrulamakta ve hidroksillenmiş soya yağı polimerinin H-NMR analizinde ise, 3.63 ppm ‘de (-CH-OH-), 4.1 ppm ‘de (O-CH₂-CH₂-OH) pikinin gözlenmesi PSb-PEG-OH kopolimerik yapının meydana geldiğini göstermektedir. H-NMR analizleri kısmında belirtildiği gibi elde edilen poliüretanlardan PU-1-A haricinde hiç birisi kloroformda tam olarak çözünmediği için ¹H-NMR çekimi yapılmamıştır.

Elde edilen poliüretanların şişme testleri sonucunda poliüretan içeriğinde bulunan PEG miktarı düşürüldükçe sudaki şişme oranı azalmaktadır. Katalizör olarak kullanılan Fe(NO₃)₃ .9H₂O bileşeninin miktarının düşürülmesi ile sentezlenen poliüretanlardan sadece PU-1-1 kodlu poliüretan eldesinde sudaki şişme oranı azalırken diğer PU-2-1, PU-3-1, PU-4-1 ve PU-4-2 kodlu poliüretanlarda artış gözlenmiştir. Poliüretanların daha fazla şişme oranına sahip olması, çapraz bağ oranının daha az oluştuğunu göstermektedir.

TGA Analizinden, Polimerik soya yağı kopolimer ve poliüretanların $480-515\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında tamamen bozdukları anlaşılmaktadır. Soya yağı $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ ‘da bozunmaktadır. Kopolimerlerde genellikle tek kütleli bozunma görülmektedir. $80-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında su ve nem kaybı ve yağ moleküllerinin bozunması gerçekleşmektedir.

DSC Analizinden Polimerik soya yağı ile bazı kopolimer ve poliüretanların iki tane Tg camsı geçiş sıcaklığına sahip olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni hidrofobik ve hidrofilik grupların bulunmasından kaynaklanmaktadır. Aynı şekilde iki tane de erime sıcaklığı vardır. Te1 Erime sıcaklığı DSC analizinden, Te2 Erime sıcaklığı DTA analizinden bulunmuştur.

Poliüretan örneklerde 150 derece civarında diizosiyanattan kaynaklanan pik yarılmasının görülmemesi diizosiyanat uçların tükendiği, polimerleşmenin tam gerçekleştiği anlamına gelmektedir [64].

Bütün polimerlerin DTA analizinde 250 °C civarında bulunan endotermik pik, yumuşak polimerde yeralan poliester ve aromatik diaminden kaynaklanmaktadır [64].

Poliüretan numunelerde üç veya dört kütleli bozunma gerçekleşmiştir. 100-130 °C arasında su ve nem kaybı ile reaksiyona girmeyen yağların bozunması ve üretan bağların kırılması, 208-397 °C arasında eter ve esterlerin bozunması, aromatik diaminden kaynaklanan bozunmalar, 390-514 °C arasında poliüretanın tamamen bozunduğu gözlenmiştir.

Polimerik soyayağı ile kopolimer ve poliüretanlar karşılaştırıldığında ilk ve son bozunma sıcaklıklarının fazla değişmediği görülmüştür.

Sonuç olarak; doğal yenilenebilir kaynak olan soya yağı kullanılarak, PEG içerikli biyobozunur poliüretan elde edilmiştir. Sert elastoplastik kuçukların yapımında, tıbbi ve endüstriyel uygulamalarda oldukça yaygın kullanım alanına sahip biyobozunur polimerler şimdiden diğer bozunmayan çevre kirliliğine neden olan polimerik ürünlerin yerini almıştır. Bu konudaki çalışmalar hala devam etmektedir.

KAYNAKLAR

1. Hazer, B., “Biyobozunur Plastik Ambalaj Malzemeleri” , *Bülent Ecevit Üniversitesi*, 2-5 (2011).
2. Hany,R.,Böhlen, C., Geiger, T., Hartmann, R., Kawada, J., Schmid, M., and Marchessault, R.H., “Chemical synthesis of crystalline comb polymers from olefinic medium-chain-length poly [3-hydroxyalkanoates]” , *Macromolecules*, 37 (2): 385-389 (2004).
3. İnternet: Putech & Composites Dergisi, “Poliüretan üretimi için çevre dostu ve çok bulunan yenilikçi poliöl” , <http://www.putech-composites.com/Haber/Poliuretan-Uretim-Icin-Cevre-Dostu-ve-Cok-Bulunan-Yenilikci-Piol.html> (2017).
4. Çıtak, C., “Poliüretan hidrojenlerinin plazmayla yüzey modifikasyonu ve protein adsorpsiyonu” , Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2011).
5. Nawar, W.W., “In Food Chemistry, 3rd Ed” , Fennema, O.R. (Ed.), *Lipids*, 225-319 (1996).
6. Güner, F.S., Yağcı, Y. ve Erciyes A.T., “Polymers from tryglyceride oils” , *Progress in polymer science*, 31 (7): 633-670 (2006)
7. Allı, A. ve Hazer B., “Synthesis and characterization of poly (N- isopropyl acryl amide)-g- poly (linoleic acid)/poly (linolenic acid) graft copolymers” , *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, 88 (2) 255-263 (2011)
8. Acar, M., Çoban, S. ve Hazer, B., “Novel water soluble soya oil polymer from oxidized soya oil polymer and diethanol amine” , *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 50 (3): 287-296 (2013).

9. Çakmaklı, B., Hazer, B., Tekin, İ.Ö., Kizgut, S., Köksal, M. and Menceloğlu, Y., “Synthesis and characterization of polymeric linseed oil grafted methyl methacrylate or styrene” , *Macromolecular Bioscience*, 4: 649-655 (2004).
10. Çakmaklı, B., Hazer, B., Açıkgöz, Ş., Can, M. and Cömert, F.B., “PMMA-Multigraft copolymers derived from linseed oil, soybean oil and linoleic acid: protein adsorption and bacterial adherence” , *Journal of Applied Polymer Science*, 105 (6): 3448-3457 (2007).
11. Çakmaklı, B., Hazer, B., Tekin, İ.Ö., and Cömert, F.B., “Synthesis and characterization of polymeric soybean oil-g-methyl methacrylate (and n-butyl methacrylate) graft copolymers: biocompatibility and bacterial adhesion” , *Biomacromolecules*, 6 (3): 1750-1758 (2005).
12. Allı, A., and Hazer, B., “Synthesis and characterization of thermoresponsive poly (N-isopropyl-acrylamide)-polymeric soybean oil conjugates”, *Polymer Preprints*, 50 (1): 179-180 (2009).
13. İnternet: “Biobased products from rubber, jatropha and sunflower oil”, University of Groningen, PhD Thesis, <http://www.rug.nl/research/portal> **Link to publication in University of Groningen/UMCG research database** (2015).
14. Clark, A.J., Ross, A.H. and Bon, S.A. “Synthesis and properties of polyesters from waste grapeseed oil: comparison with soybean and rapeseedoils” , *Journal of Polymers and Environment*, 25: 1-10 (2017).
15. Çakmaklı, B., Hazer, B., Tekin, İ.Ö., Açıkgöz, Ş. and Can, M., “Polymeric linoleic acid-polyolefin conugates: cell adhesion and biocompatibility” , *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, 84 (1): 73-81 (2007).

16. Allı, A., Şanal, T. and Hazer, B., “Redox polymerization of N-isopropylacrylamide by using hydroxylated soya oil polymer” , *Turkish Journal of Chemistry*, 39: 382-394 (2015).
17. Allı, A. and Hazer, B., “Poly (N-isopropylacrylamide) thermoresponsive cross-linked conjugates containing polymeric soybean oil and/ or polypropylene glycol” , *European Polymer Journal*, 44: 1701-1713 (2008).
18. Turan, E., “Soya yağı esaslı bazı yeni graft kopolimerlerin sentezi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Burdur, (2016).
19. Sacristan, M., Ronda, J.C., Galia, M. and Cadiz, V., “Synthesis and properties of boron-containing soybean oil based thermosetting copolymers” , *Polymer*, 51: 6099-6106 (2010).
20. Liu, Z. and Erhan, S.Z., “Preparation of soybean oil polymers with high molecular weight” , *Journal of Polymers and the Environment*, 18: 243-249 (2010).
21. Zhang, C., Yan, M., Cochran, E.W. and Kessler, M.R., “Biorenewable polymers based on acrylated epoxidized soybean oil and methacrylated vanillin” , *Materials Today Communications*, 5: 18-22 (2015).
22. Li, Y.T., Yang, L.T. Zhang, H., “Synthesis and characterization of a novel bio-based resin from maleated soybean oil polyols” , *Materials Science and Engineering*, 170: 1-6 (2017).
23. Li, Y.T., Yang, L.T., Zhang, H. and Tang, Z.J., “Synthesis and properties of a novel bio-based polymer from modified soybean oil” , *Materials Science and Engineering*, 170: 1-7 (2017).

24. Lu, Y. and Larock, R.C., "Soybean oil-based, aqueous cationic polyurethane dispersions: synthesis and properties", *Progress in Organic Coatings*, 69: 31-37 (2010).
25. Kim, H.M., Kim, H.R. and Kim, B.S., "Soybean oil-based photo-crosslinked polymer networks", *Journal of polymers and the Environment*, 18: 291-297 (2010).
26. Alam, S. and Chisholm, B.J., "Coatings derived from novel, soybean oil-based polymers produced using carbocationic polymerization", *Journal of Coatings Technology and Research*, 8 (6): 671-683 (2011).
27. Hojabri, L., Kong, X. and Narine, S.S., "Fatty acid-derived diisocyanate and biobased polyurethane produced from vegetable oil: synthesis, polymerization and characterization", *Biomacromolecules*, 10: 884-891 (2009).
28. Gurunathan, T., Mohanty, S. and Nayak, S.K., "Isocyanate terminated castor oil-based polyurethane prepolymer: Synthesis and characterization", *Progress in Organic Coatings*, 80: 39-48 (2015).
29. Shirke, A., Dholakiya, B. and Kuperkar, K., "Novel applications of castor oil based polyurethanes: a short review", *Journal of Polymer Science*, 57 (4) 292-297 (2015).
30. Ni, B., Yang, Li., Wang, C., Wang, Li. and Finlow, D.E., "Synthesis and thermal properties of soybean oil-based waterborne polyurethane coatings", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 100: 239-246 (2010).
31. Dave, V.J. and Patel, H.S., "Synthesis and characterization of interpenetrating polymer networks from transesterified castor oil based polyurethane and polystyrene", *Journal of Saudi Chemical Society*, 21: 18-24 (2017).

32. Oprea, S., “Synthesis and properties of polyurethane elastomers with castor oil as crosslinker” , *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, 87: 313-320 (2010).
33. Kadı, Ç. and Yıldırım, H., “Synthesis, characterization and kinetics of thermal decomposition of dimeric peroxy carbamates” , *European Polymer Journal*, 39: 269-273 (2003).
34. Yeganeh, H., Talemi, P.H., “Preparation and properties of novel biodegradable polyurethane networks based on castor oil and poly (ethylene glycol)”, *Polymer Degradation and Stability*, 92: 480-489 (2007).
35. Luong, N.D., Sinh, L.H., Minna, M., Jürgen, W., Torsten, W., Matthias, S. and Jukka, S., “Synthesis and characterization of castor oil-segmented thermoplastic polyurethane with controlled mechanical properties” , *European Polymer Journal*, 81: 129-137 (2016).
36. Yeganeh, H. and Mehdizadeh, M.R., “Synthesis and properties of isocyanate curable millable polyurethane elastomers based on castor oil as a renewable resource polyol” , *European Polymer Journal*, 40: 1233-1238 (2004).
37. Corcuera, M.A., Rueda, L., Fernandez d’Arlas, B., Arbelaiz, A., Marieta, C., Mondragon, I. and Eceiza, A., “Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil” , *Polymer Degradation and Stability*, 95: 2175-2184 (2010).
38. Mizera, K. and Ryszkowska, J., “Polyurethane elastomers from polyols based on soybean oil with a different molar ratio” , *Polymer Degradation and Stability*, 132: 21-31 (2016).
39. Jin, H., Zhang, Y., Wang, C., Sun, Y., Yuan, Z., Pan, Y., Xie, H. and Cheng, R., “Thermal, mechanical and morphological properties of soybean oil-based

- polyurethane/epoxy resin interpenetrating polymer networks (IPNs)", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 117: 773-781 (2014).
40. Keleş, E. and Hazer, B., "Synthesis of segmented polyurethane based on polymeric soybean oil polyol and poly (ethylene glycol)" , *Journal of Polymers and the Environment*, 17: 153-158 (2009).
41. İsmail, E.A., Matawie, A.M. and Sadek, E.M., "Synthesis and characterization of polyurethane coatings based on soybean oil-polyester polyols" , *Egyptian Journal of Petroleum*, 20: 1-8 (2011).
42. Ni, B., Yang, Li., Wang, C., Wang, L. and Finlow, D.E., "Synthesis and thermal properties of soybean oil-based waterborne polyurethane coatings" , *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 100: 239-246 (2010).
43. Lu, Y. and Larock, R.C., "Soybean-oil-based waterborne polyurethane dispersions: effects of polyol functionality and hard segment content on properties" , *Biomacromolecules*, 9: 3332-3340 (2008).
44. Lee, A. and Deng, Y., "Green polyurethane from lignin and soybean oil through non-isocyanate reactions" , *European Polymer Journal*, 63: 67-73 (2015).
45. Miao, S., Callow, N., Wang, P., Liu, Y., Su, Z. and Zhang, S., "Soybean oil-based polyurethane networks: shape-memory effects and surface morphologies" , *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 90: 1415-1421 (2013).
46. Surender, R., Mahendran, A.R., Wuzella, G. and Vijayakumar, C.T., "Synthesis, characterization and degradation behavior of thermoplastic polyurethane from hydroxylated hemp seed oil" , *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 123: 525-533 (2016).

47. Kong, X., Yue, J. and Narine, S.S., “Physical properties of canola oil based polyurethane networks” , *Biomacromolecules*, 8: 3584-3589 (2007).
48. Lopes, R.V.V., Loureiro, N.D.D., Pezzin, A.P.T., Gomes, A.C.M., Resck, I.S. and Sales, M.J.A., “Synthesis of polyols and polyurethanes from vegetable oils-kinetic and characterization” , *Journal of Polymer Research*, 20 (238): 1-9 (2013).
49. Aldaco, K.C., Loyola, E.F., Gonzalez, C.N.A., Burgos, N. and Jimenez, A., “Synthesis and thermal characterization of polyurethanes obtained from cottonseed and corn oil-based polyols” , *Journal of Renewable Materials*, 1: 1-7 (2016).
50. Saalah, S., Abdullah, L.C., Aung, M.M., Salleh, M.Z., Biak, D.R.A., Basri, M. and Jusoh, E.R., “Waterborne polyurethane dispersions synthesized from jatropha oil” , *Industrial Crops and Products*, 64: 194-200 (2015).
51. Stirna, U., Fridrihsone, A., Lazdina, B., Misane, M., and Vilsone, D., “Biobased polyurethanes from rapeseed oil polyols: structure, mechanical and thermal properties” , *Journal of Polymers and the Environment*, 21: 952-962 (2013).
52. Kong, X., Liu, G. and Curtis J.M., “Novel polyurethane produced from canola oil based poly (ether ester) polyols: Synthesis, characterization, and properties” , *European Polymer Journal*, 48: 2097-2106 (2012).
53. Lligadas, G., Ronda, J.C., Galia, M. and Cadiz, V., “Novel silicon-containing polyurethanes from vegetable oils as renewable resources: Synthesis and properties” , *Biomacromolecules*, 7 (8): 2420-2426 (2006).

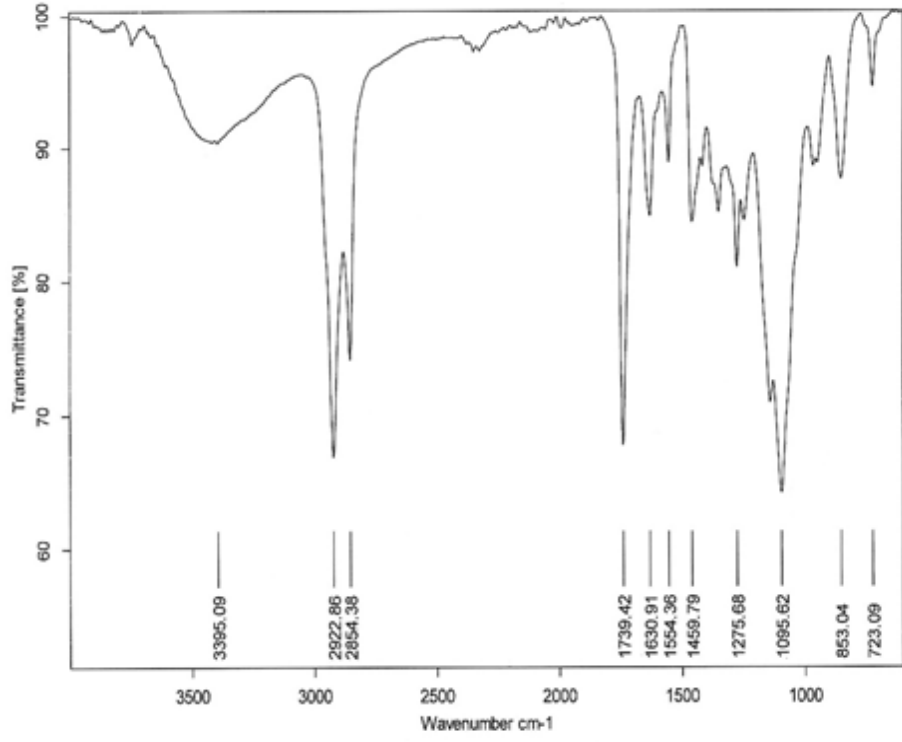
54. Tathe, D.S. and Jagtap, R.N., "Synthesis of biobased polyurethane from modified prosopis Juliflora oil" , *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 90: 1405-1413 (2013).
55. Chaudhari, A.B., Anand, A., Rajput, S.D., Kulkarni, R.D. and Gite, V.V., "Synthesis, characterization and application of azadirachta indica juss (neem oil) fatty amides (AIJFA) based polyurethanes coatings: A renewable novel approach" , *Progress in Organic Coatings*, 76: 1779-1785 (2013).
56. Sardon, H., Irusta, L. and Berridi, M.J.F., "Synthesis of isophorone diisocyanate (IPDI) based waterborne polyurethanes: Comparison between zirconium and tin catalysts in the polymerization process" , *Progress in Organic Coatings*, 66: 291-295 (2009).
57. Trinca, R.B. and Felisberti, M.I., "Segmented polyurethanes based on poly (L-lactide), poly (ethylene glycol) and poly (trimethylene carbonate): Physico-chemical properties and morphology" , *European Polymer Journal*, 62: 77-86 (2015).
58. Velayutham, T.S., Abd Majid, W.H., Ahmad, A.B., Kang, G.Y. and Gan, S.N., "Synthesis and characterization of polyurethane coatings derived from polyols synthesized with glycerol, phthalic anhydride and oleic acid" , *Progress in Organic Coatings*, 66: 367-371 (2009).
59. Lligadas, G., Ronda, J.C., Galia, M. and Cadiz, V., "Polyurethane networks from fatty-acid-based aromatic triols: Synthesis and characterization" , *Biomacromolecules*, 8 (6): 1858-1864 (2007).
60. Solanki, A., Mehta, J. and Thakore, S., "Structure-property relationships and biocompatibility of carbohydrate crosslinked polyurethanes" , *Carbohydrate Polymers*, 110: 338-344 (2014).

61. Gopalakrishnan, S. and Fernando, T.L., “Influence of polyols on properties of bio-based polyurethanes”, *Bulletin of Materials Science*, 35 (2): 243-251 (2012).
62. Correias, T.C., Ugarte, L., Sanzberro, R., Eceiza, A., Corcuera, A., Trzebiatowska, P.J. and Datta, J., “Thermoplastic polyurethanes with glycolysate intermediates from polyurethane waste recycling” , *Polymer Degradation and Stability*, 144: 411-419 (2017).
63. Trzebiatowska, P.J., Deuter, I. and Datta, j., “Cast polyurethanes obtained from reactive recovered polyol intermediates via crude glycerine decomposition process” , *Reactive and Functional Polymers*, 119: 20-25 (2017).
64. Scheries, J., “Compostional and failure analysis of polymers” , **John Wiley & Sons Yayinevi**, Australia, 183-184 (2000).

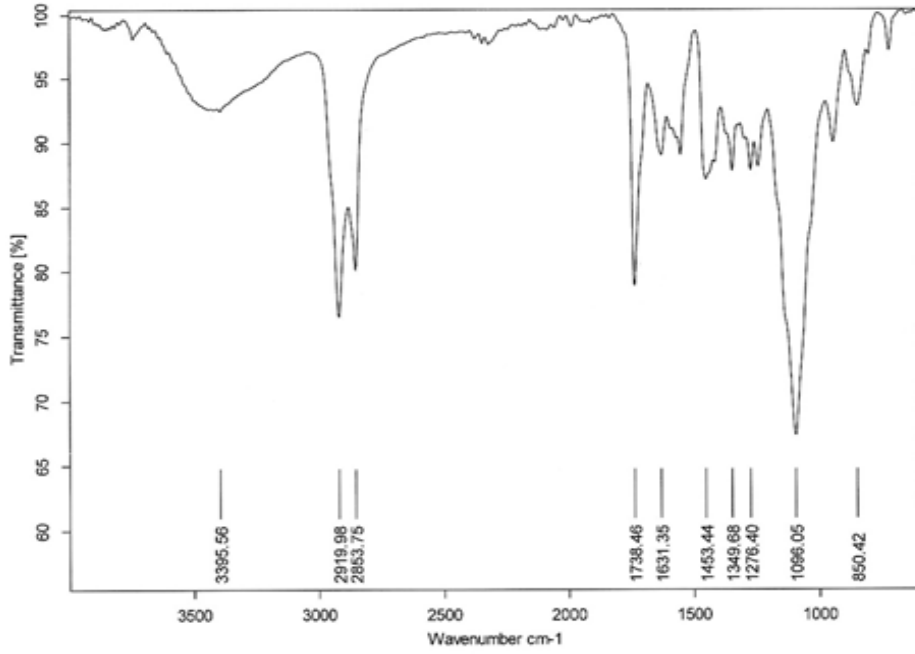


EK AÇIKLAMALAR A.

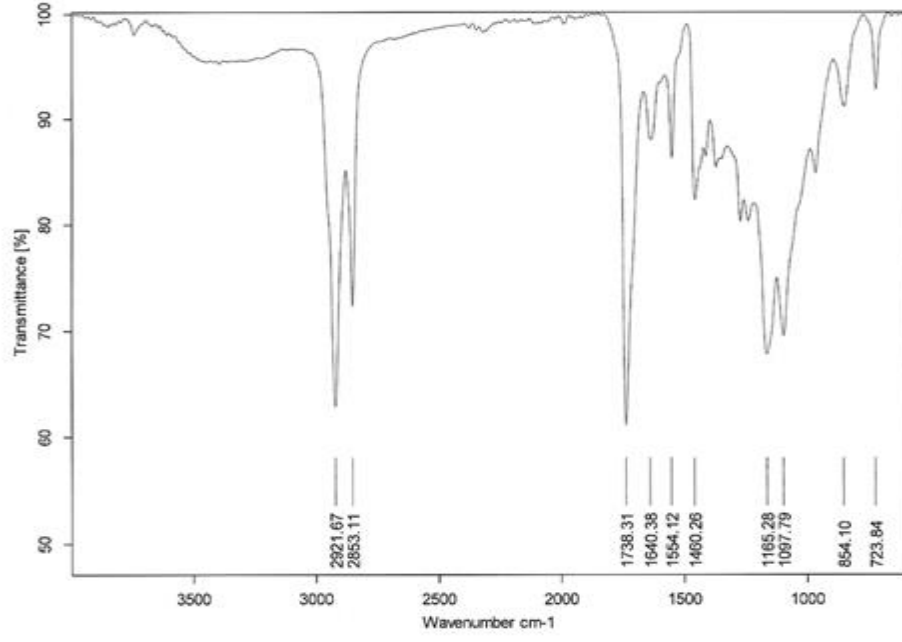
FT-IR SPEKTRUMLARI



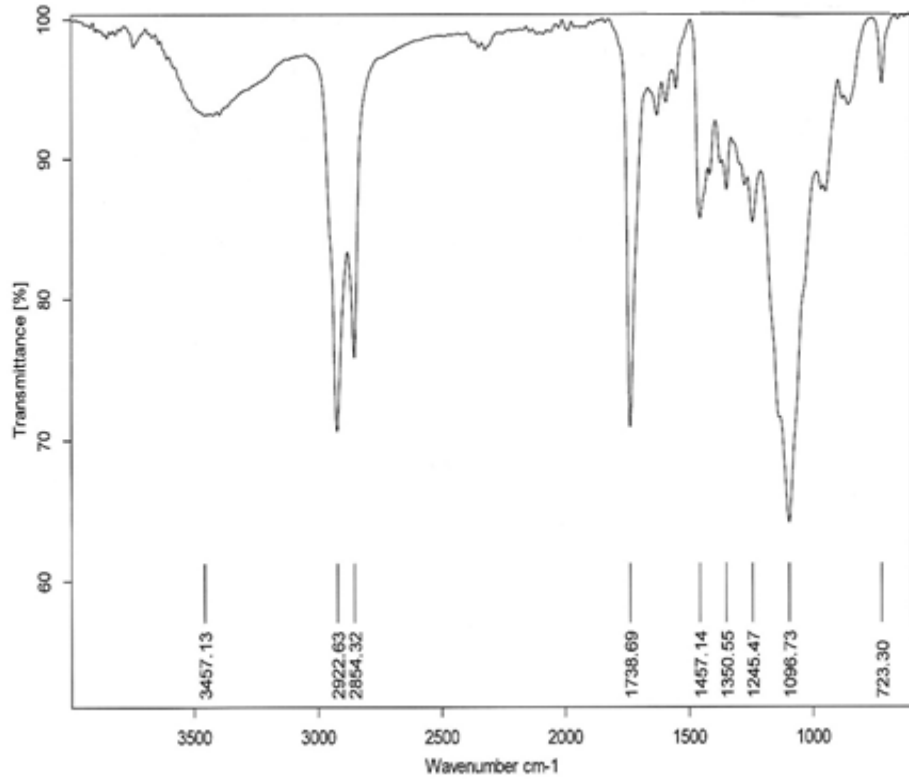
Şekil Ek A. 1. Hidroksile soya yağı FT-IR spektrumu (PSb-OH-2).



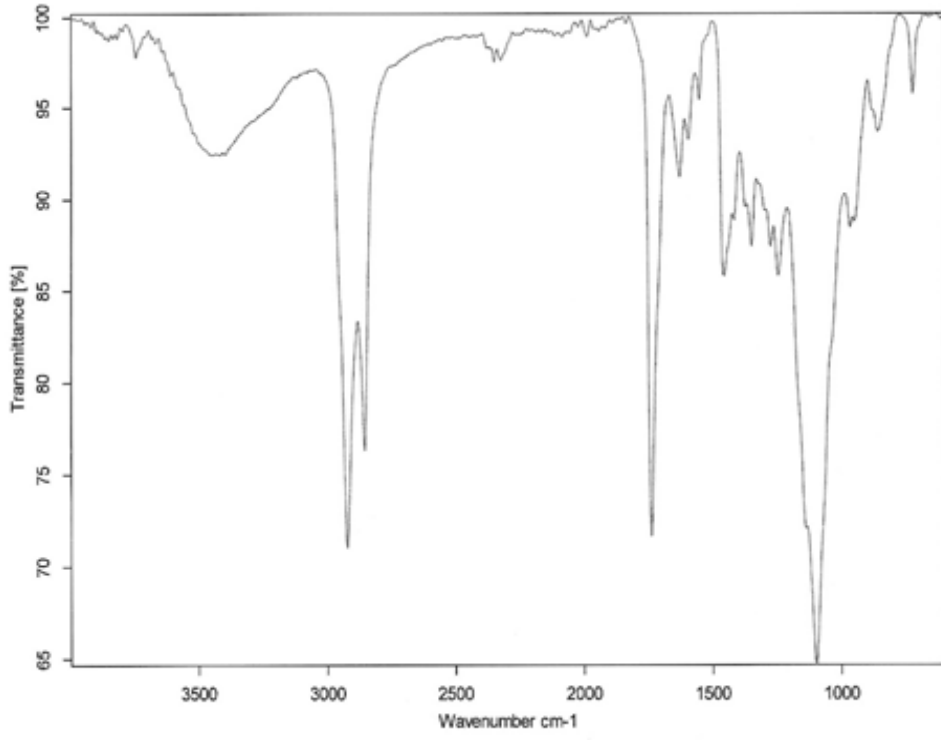
Şekil Ek A. 2. Hidroksile soya yağı FT-IR spektrumu (PSb-OH-3).



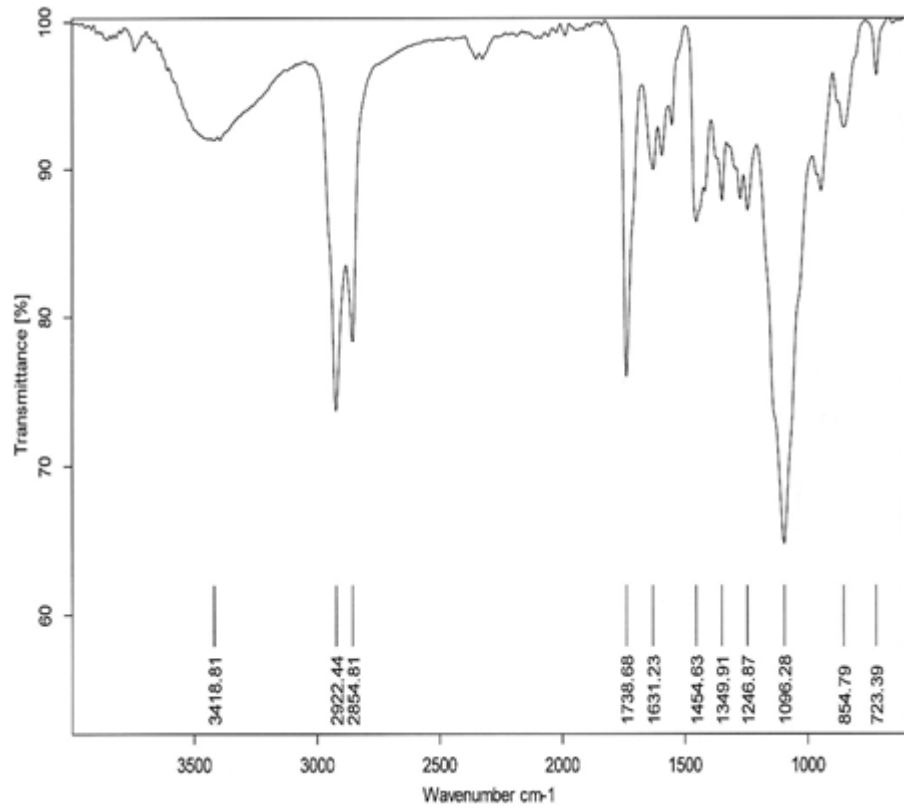
Şekil Ek A. 3. Hidroksile soya yağı FT-IR spektrumu (PSb-OH-4).



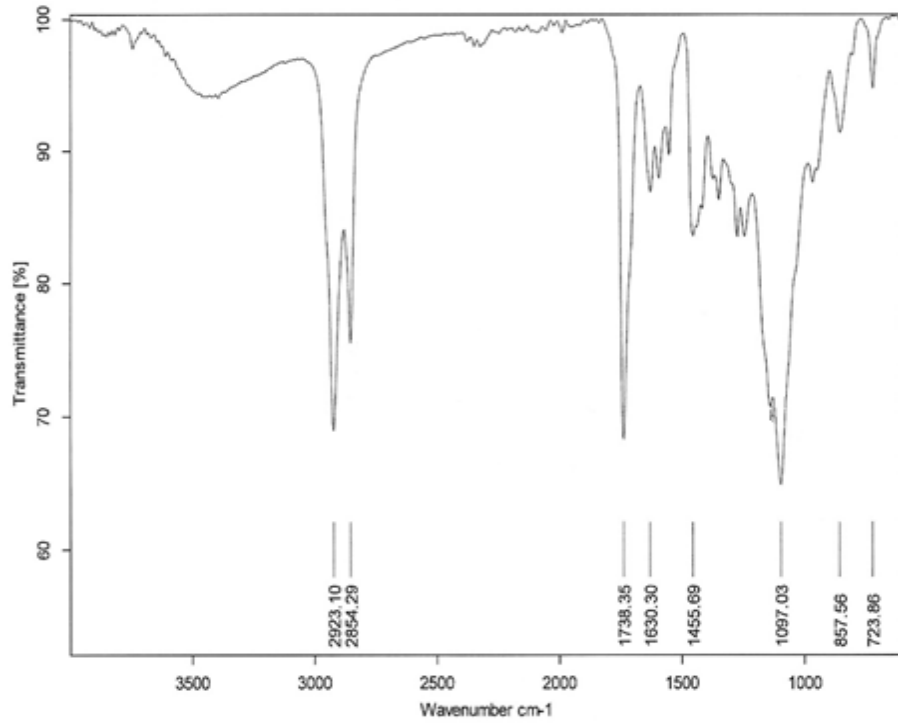
Şekil Ek A. 4. Hidroksile soya yağı FT-IR spektrumu (PSb-OH-1-1).



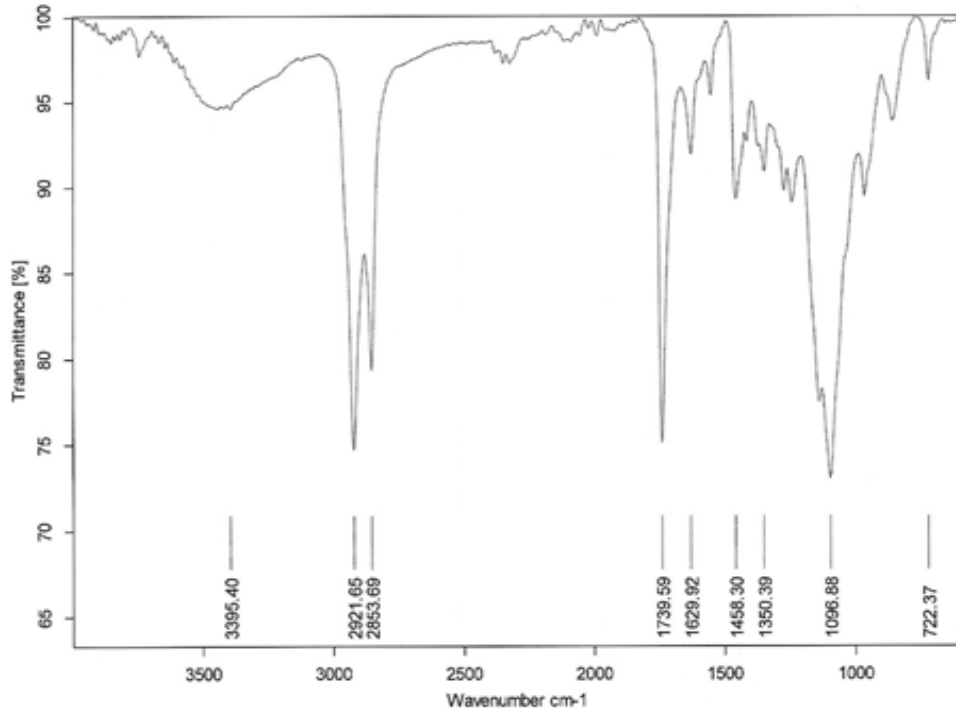
Şekil Ek A. 5. Hidroksile soya yağı FT-IR spektrumu (PSb-OH-2-1).



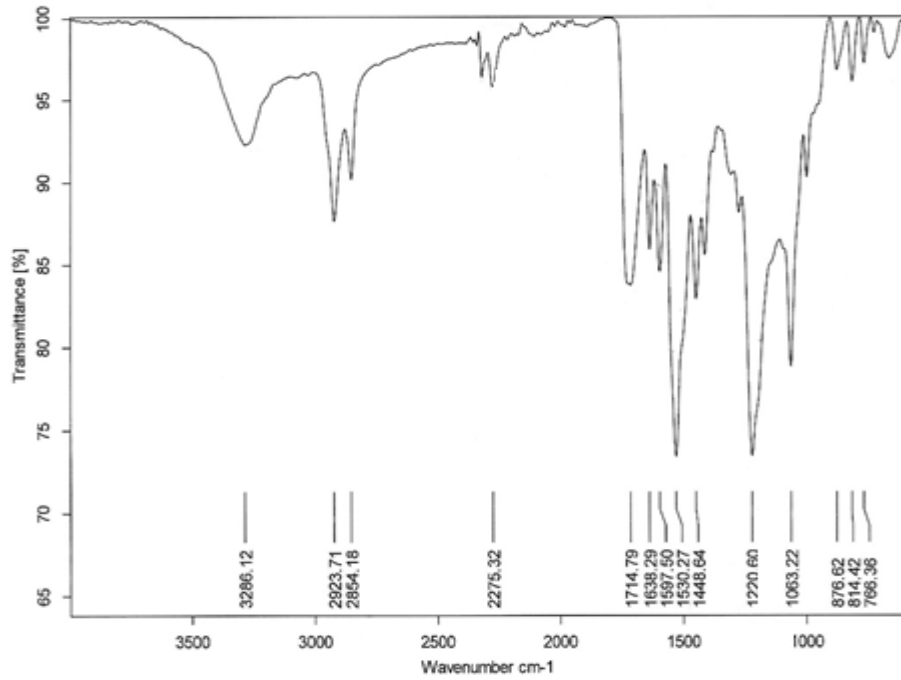
Şekil Ek A. 6. Hidroksile soya yağı FT-IR spektrumu (PSb-OH-3-1).



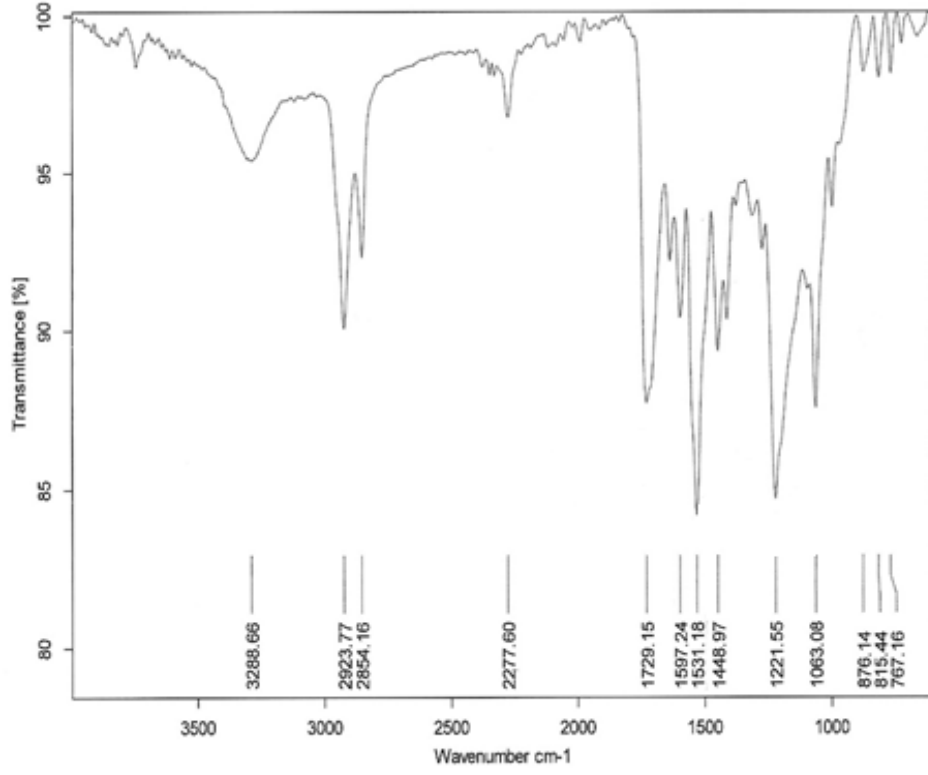
Şekil Ek A. 7. Hidroksile soya yağı FT-IR spektrumu (PSb-OH-4-1).



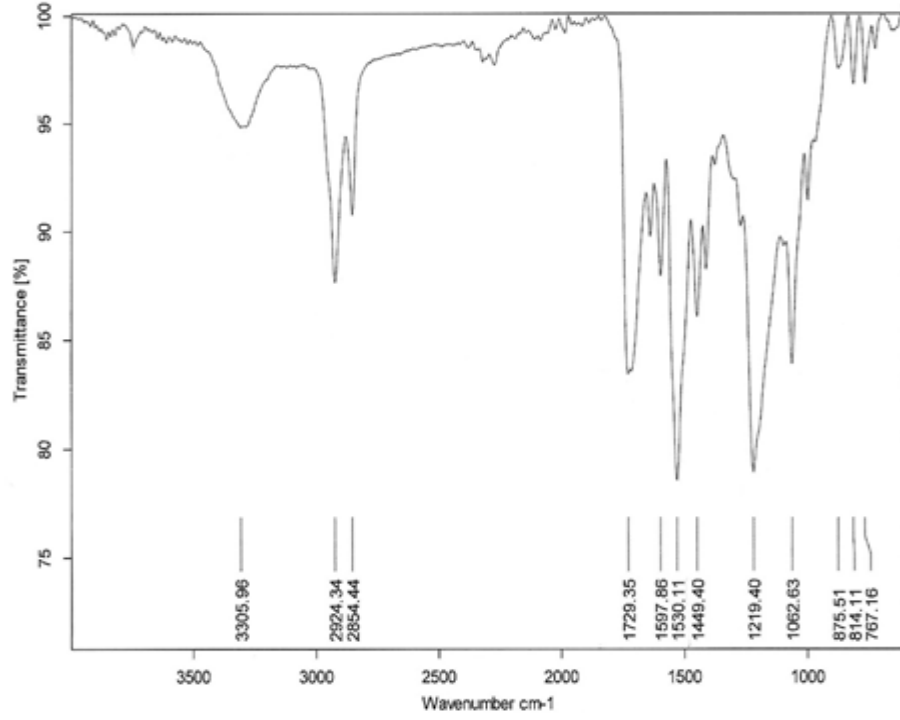
Şekil Ek A. 8. Hidroksile soya yağı FT-IR spektrumu (PSb-OH-4-2).



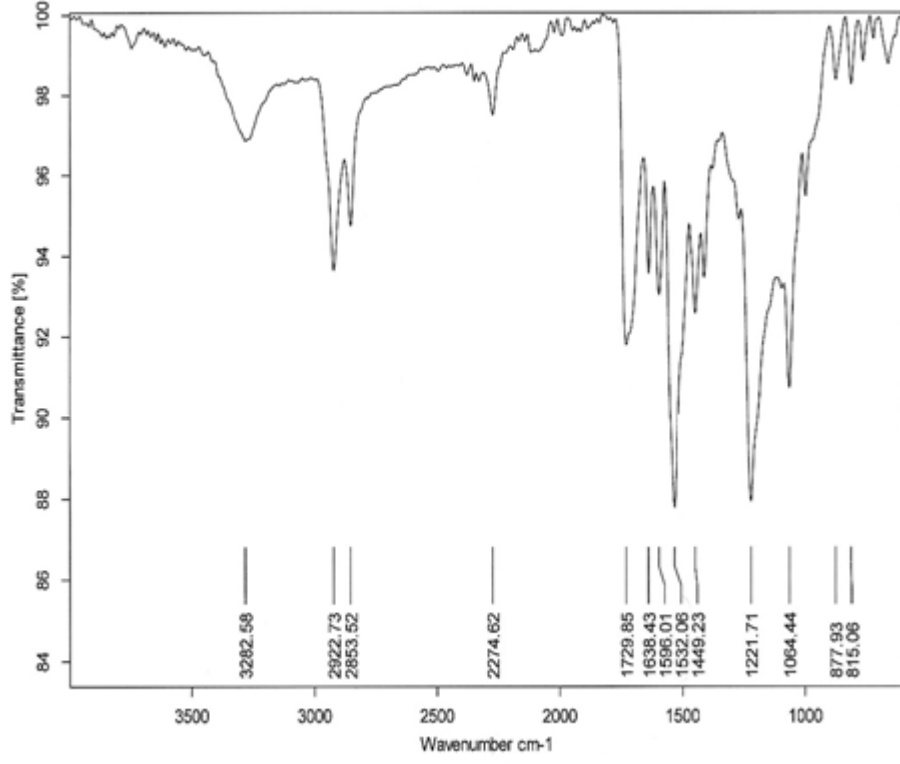
Şekil Ek A. 9. Poliüretan FT-IR spektrumu (PU-2-B).



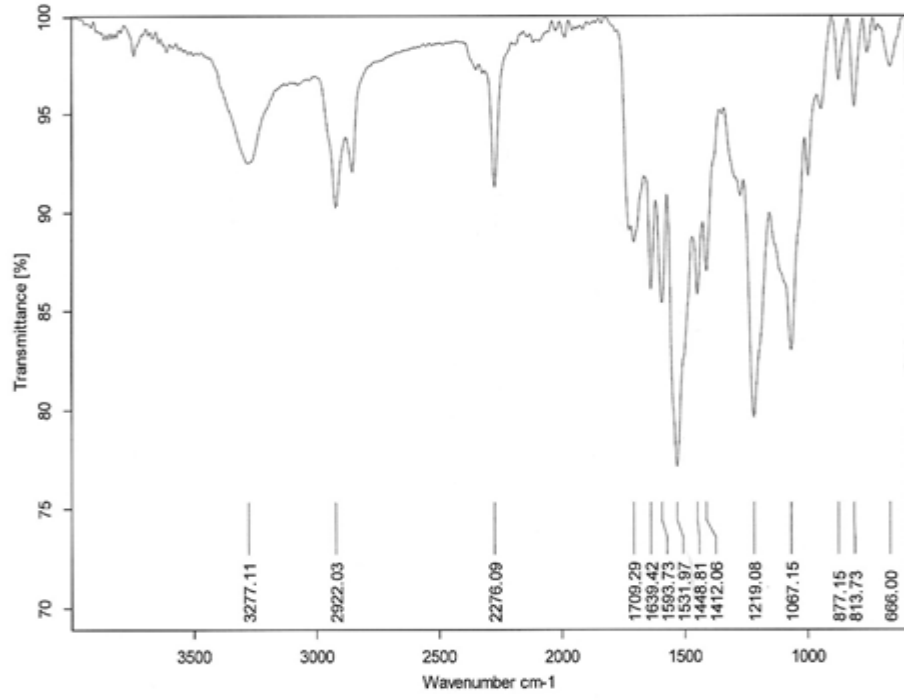
Şekil Ek A. 10. Poliüretan FT-IR spektrumu (PU-3-B).



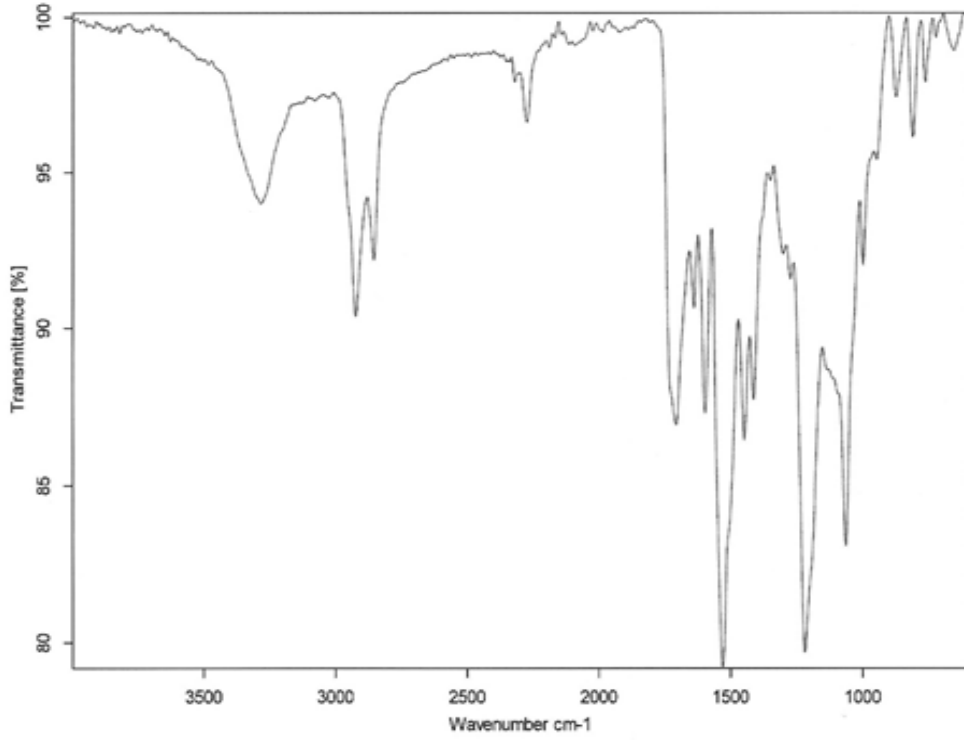
Şekil Ek A. 11. Poliüretan FT-IR spektrumu (PU-4-B).



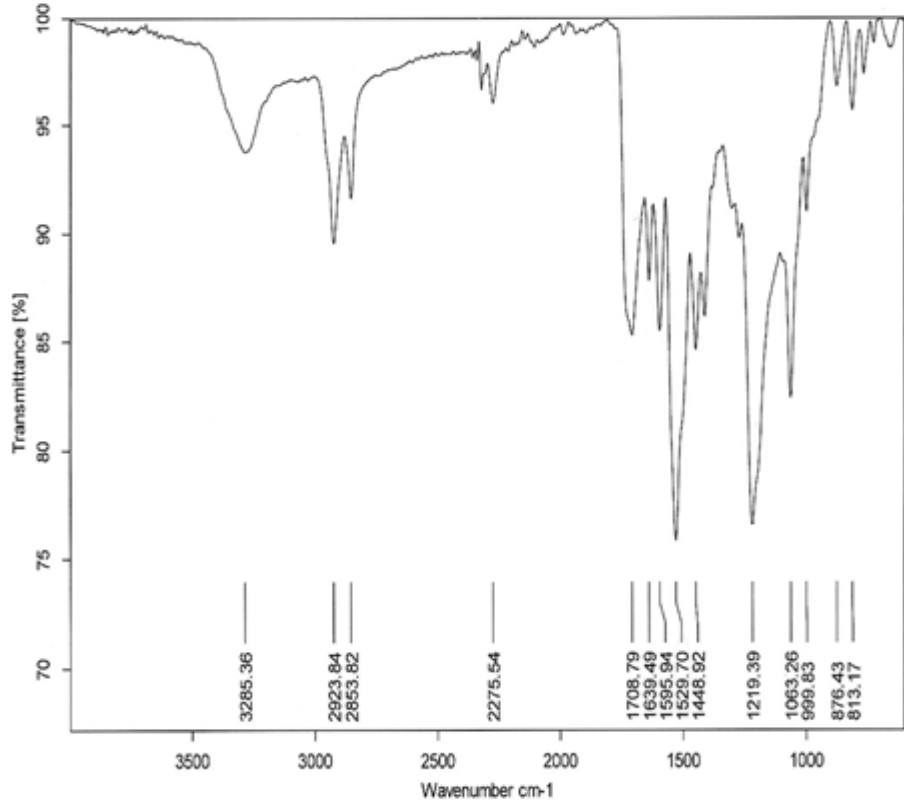
Şekil Ek A. 12. Poliüretan FT-IR spektrumu (PU-1-1).



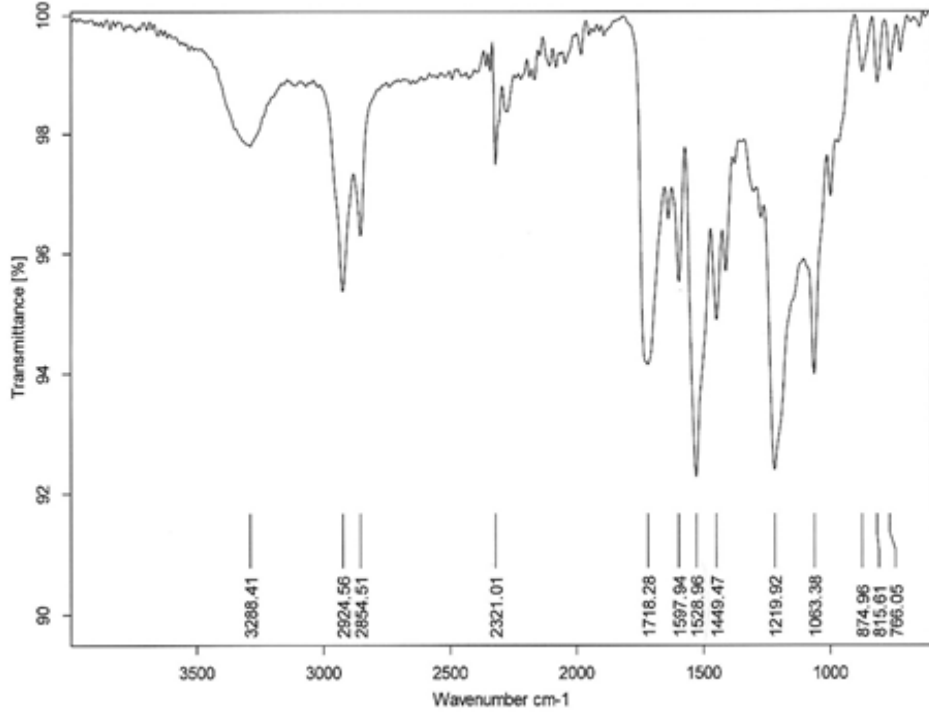
Şekil Ek A. 13. Poliüretan FT-IR spektrumu (PU-2-1).



Şekil Ek A. 14. Poliüretan FT-IR spektrumu (PU-3-1).



Şekil Ek A. 15. Poliüretan FT-IR spektrumu (PU-4-1).

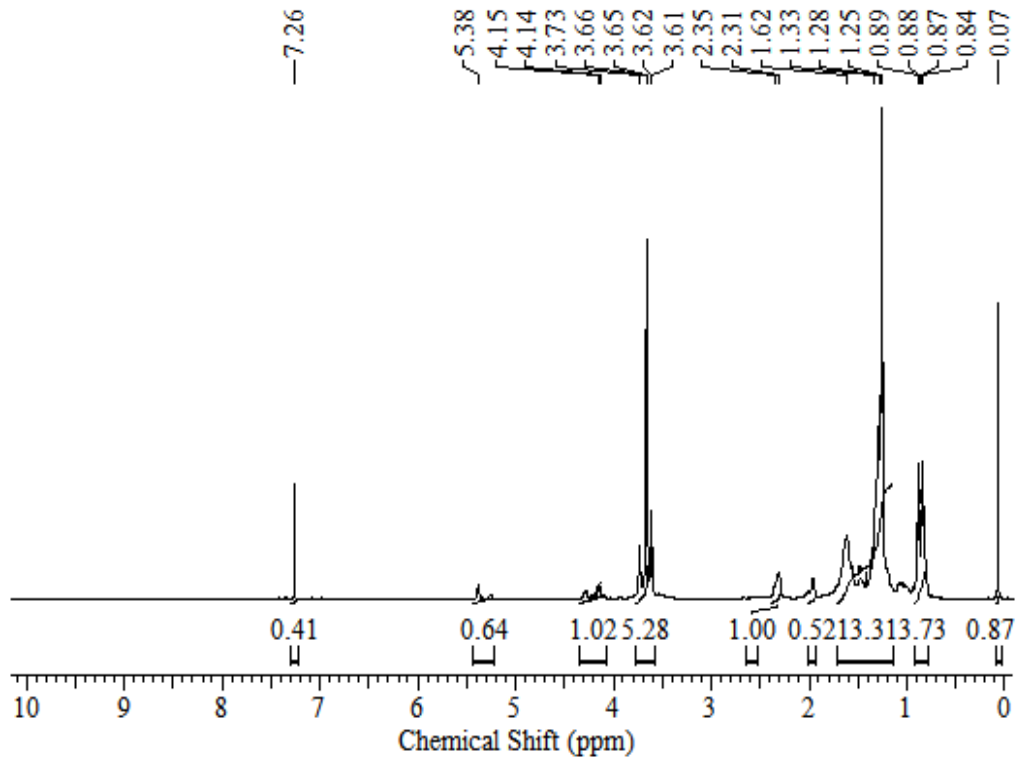


Şekil Ek A. 16. Poliüretan FT-IR spektrumu (PU-4-2).

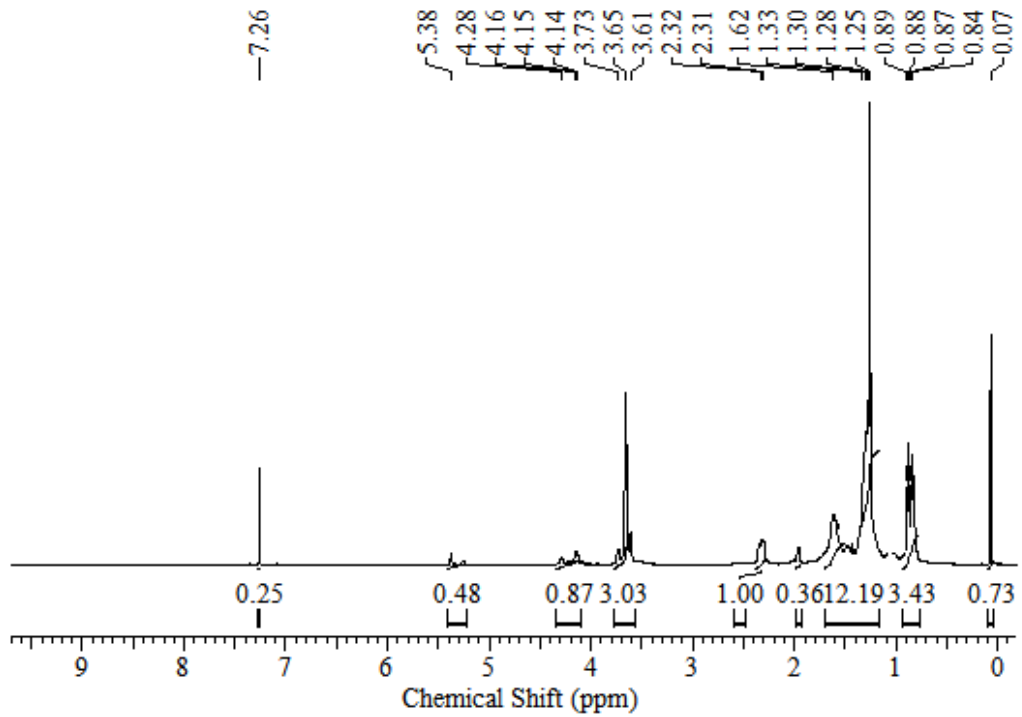


EK AÇIKLAMALAR B.

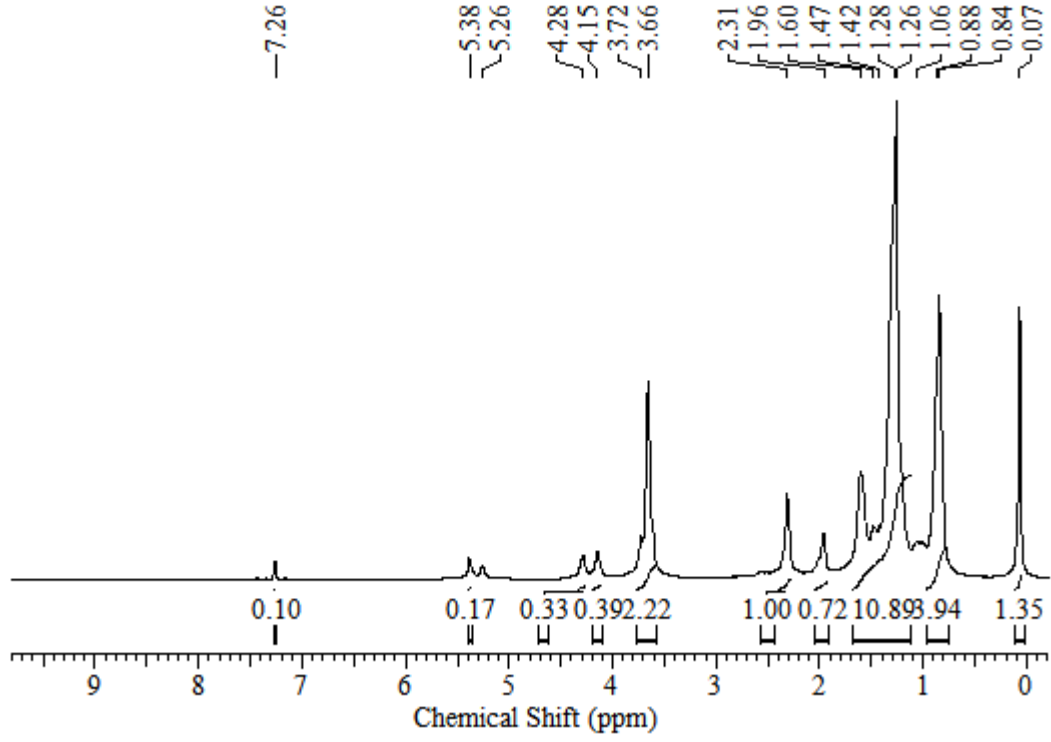
¹H NMR SPEKTRUMLARI



Şekil Ek B. 1. Hidroksile soya yağı ^1H NMR spektrumu (PSb-OH-3-1).



Şekil Ek B. 2. Hidroksile soya yağı ^1H NMR spektrumu (PSb-OH-4-1).

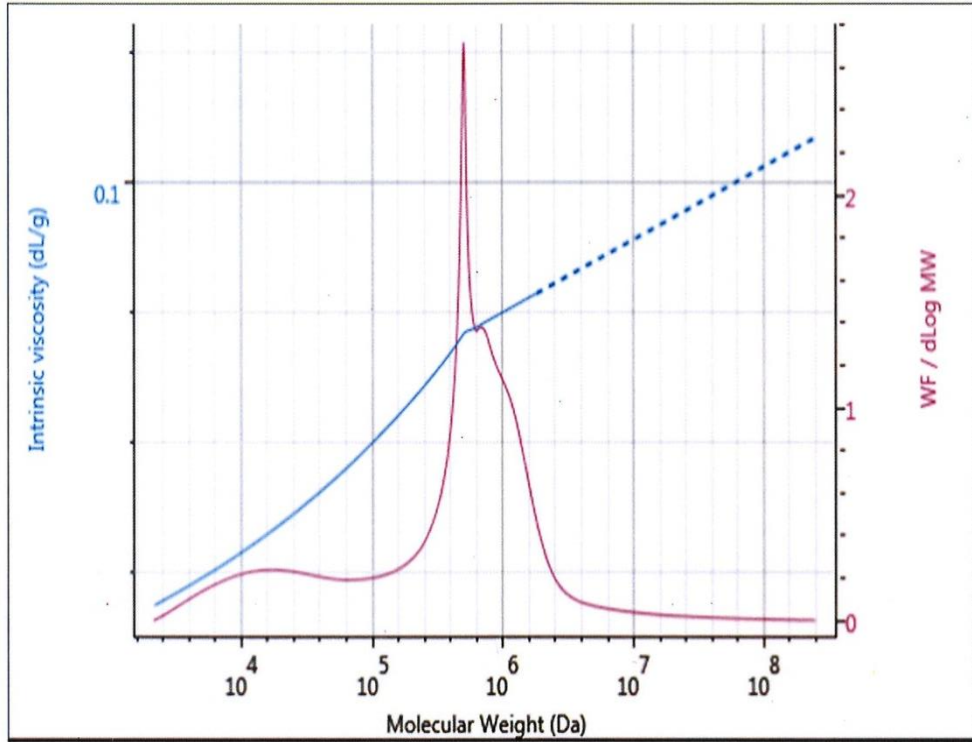


Şekil Ek B. 3. Hidroksile soya yağı ^1H NMR spektrumu (PSb-OH-4-2).

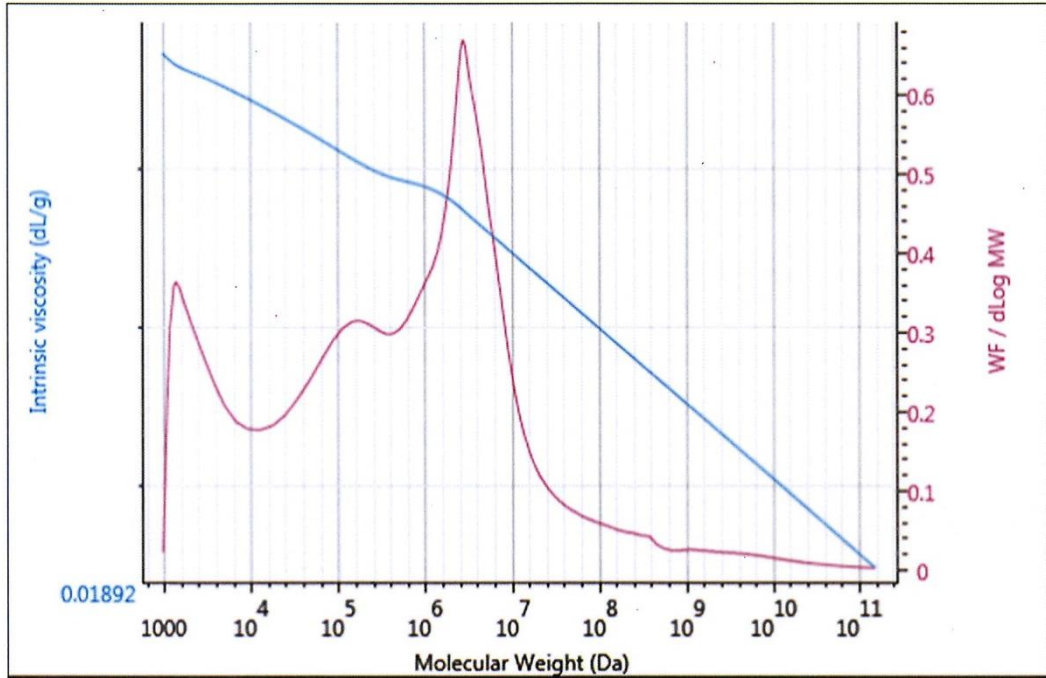


EK AÇIKLAMALAR C.

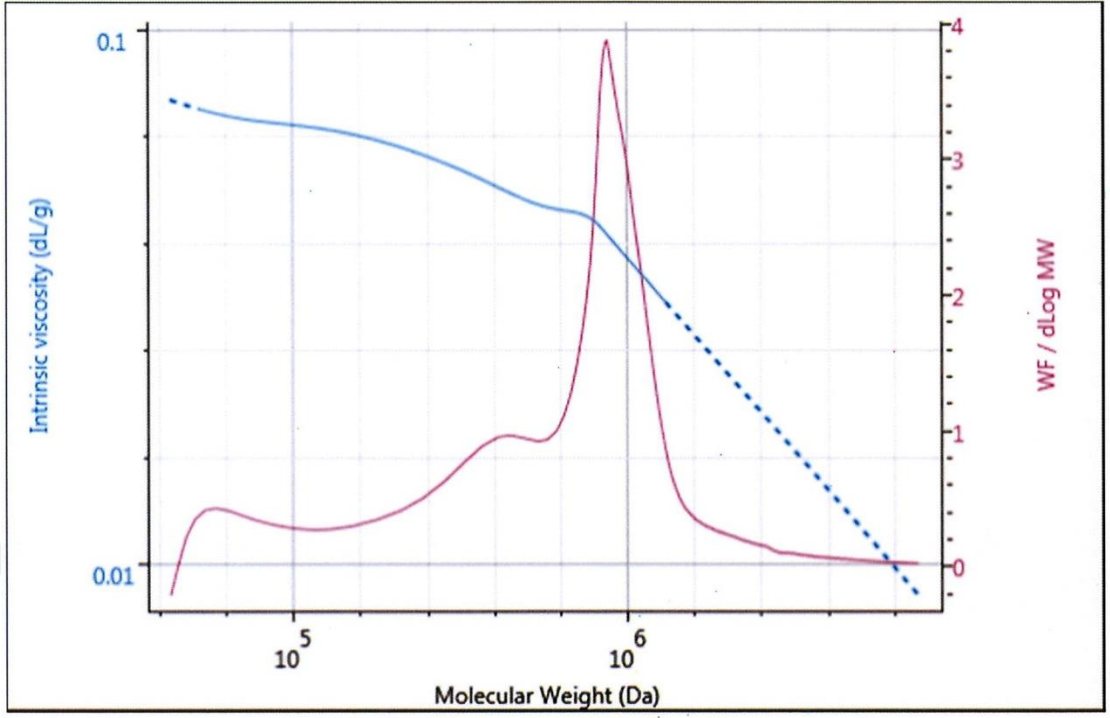
GPC KROMATOGRAMLARI



Şekil Ek C. 1. Hidroksile soya yağı GPC termogramı (PSb-OH-2-1).



Şekil Ek C. 2. Hidroksile soya yağı GPC termogramı (PSb-OH-3-1).

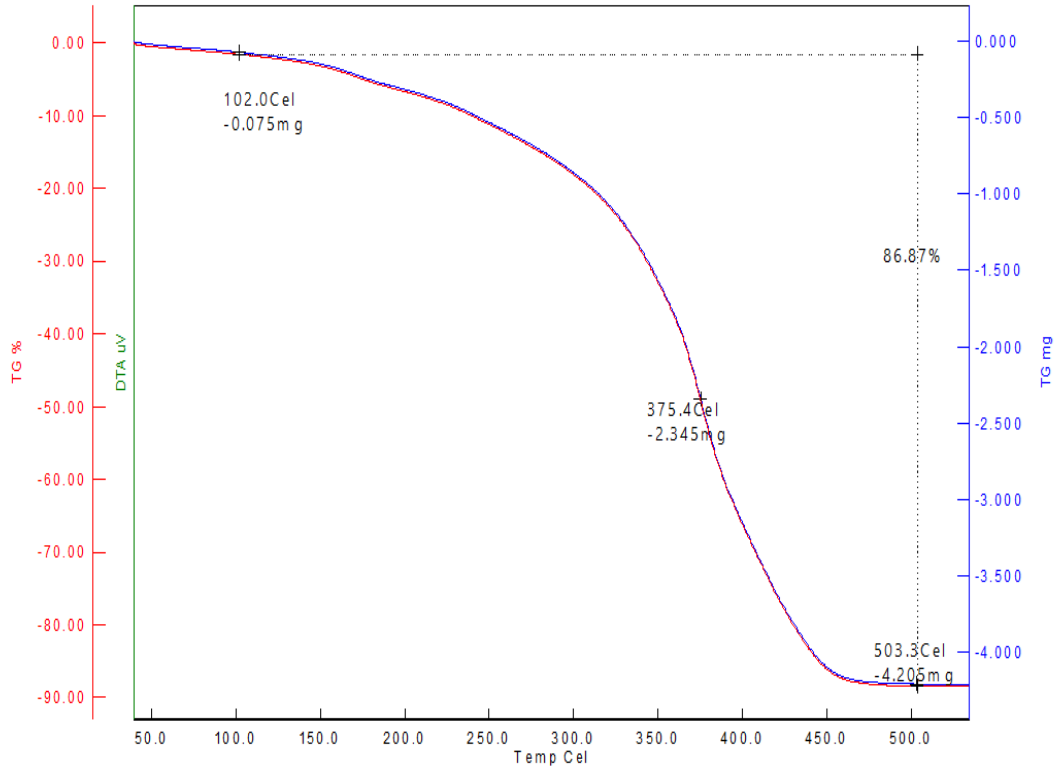


Şekil Ek C. 3. Hidroksile soya yağı GPC termogramı (PSb-OH-4-2).

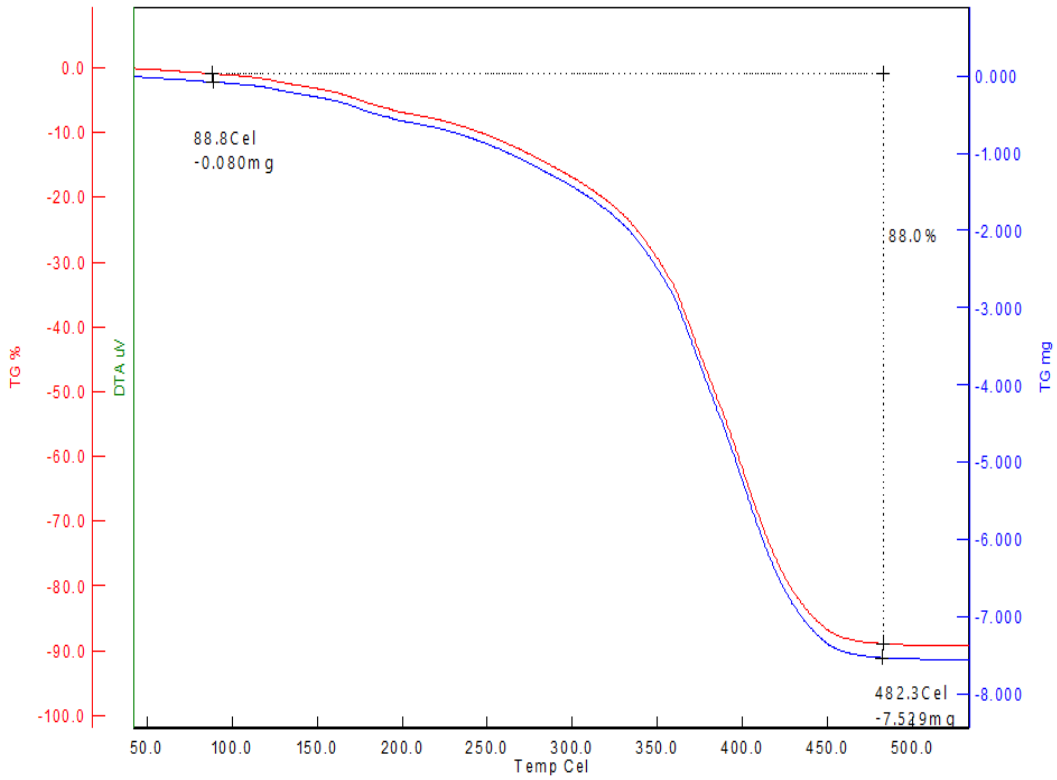


EK AÇIKLAMALAR D.

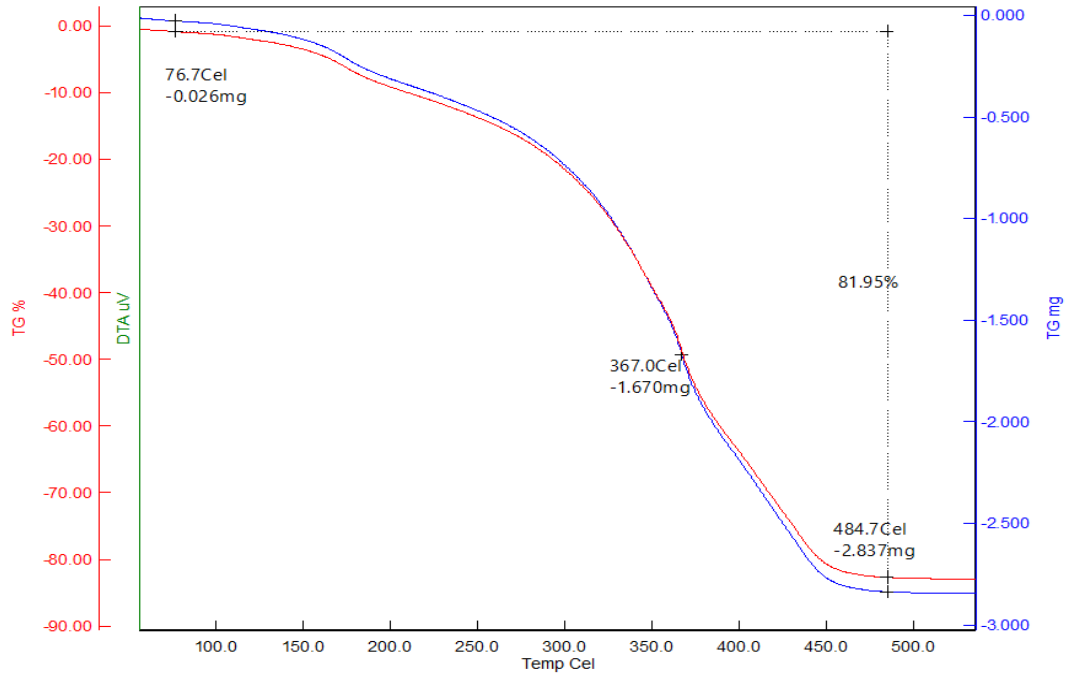
TGA ANALİZLERİ



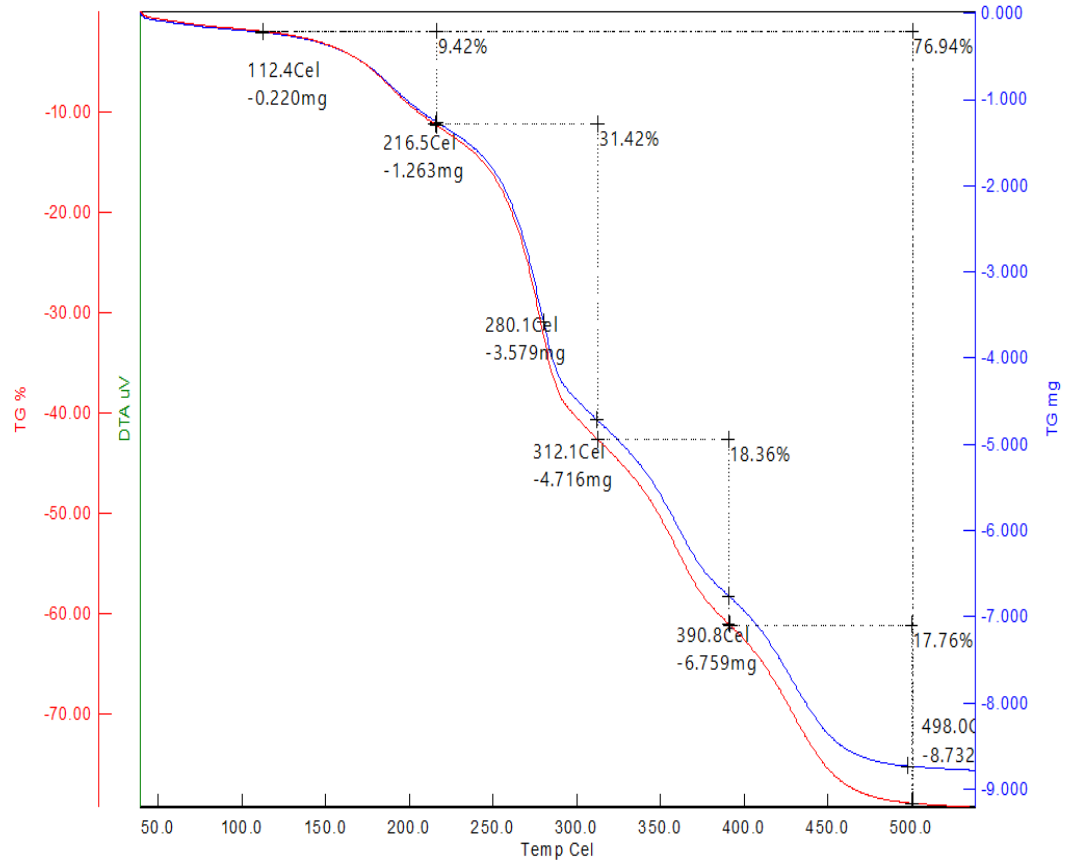
Şekil Ek D. 1. Hidroksile soya yağı kopolimeri TGA analizi (PSb-OH-1-1).



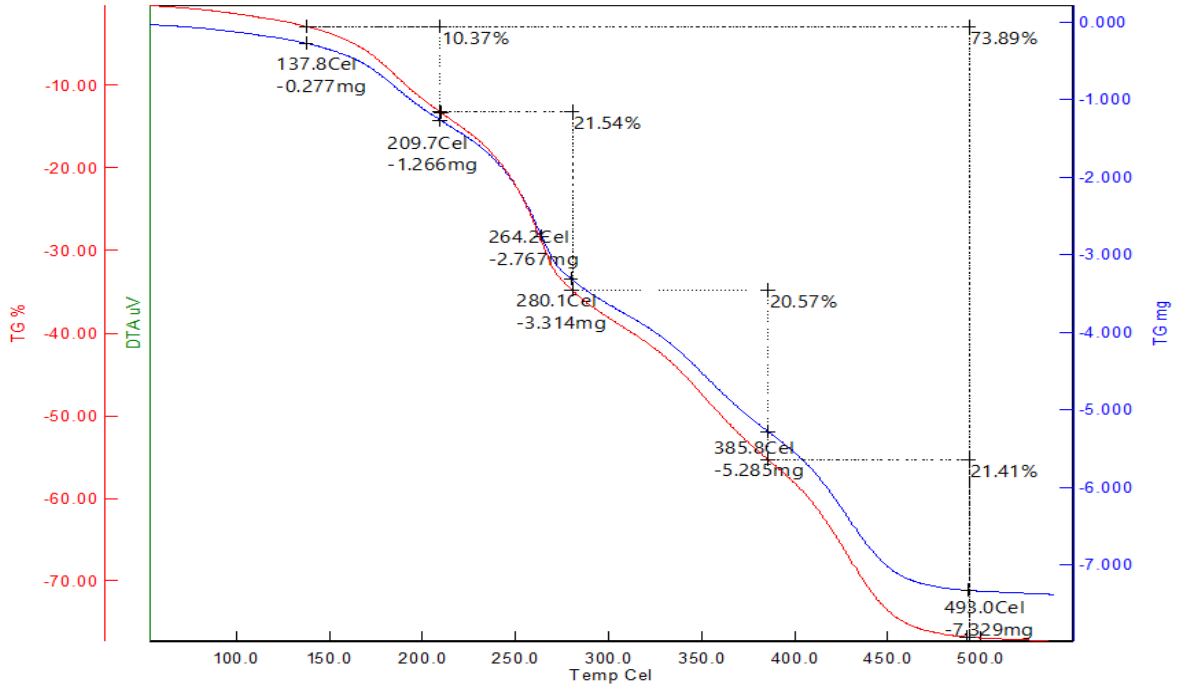
Şekil Ek D. 2. Hidroksile soya yağı kopolimeri (PSb-OH-2-1) TGA analizi.



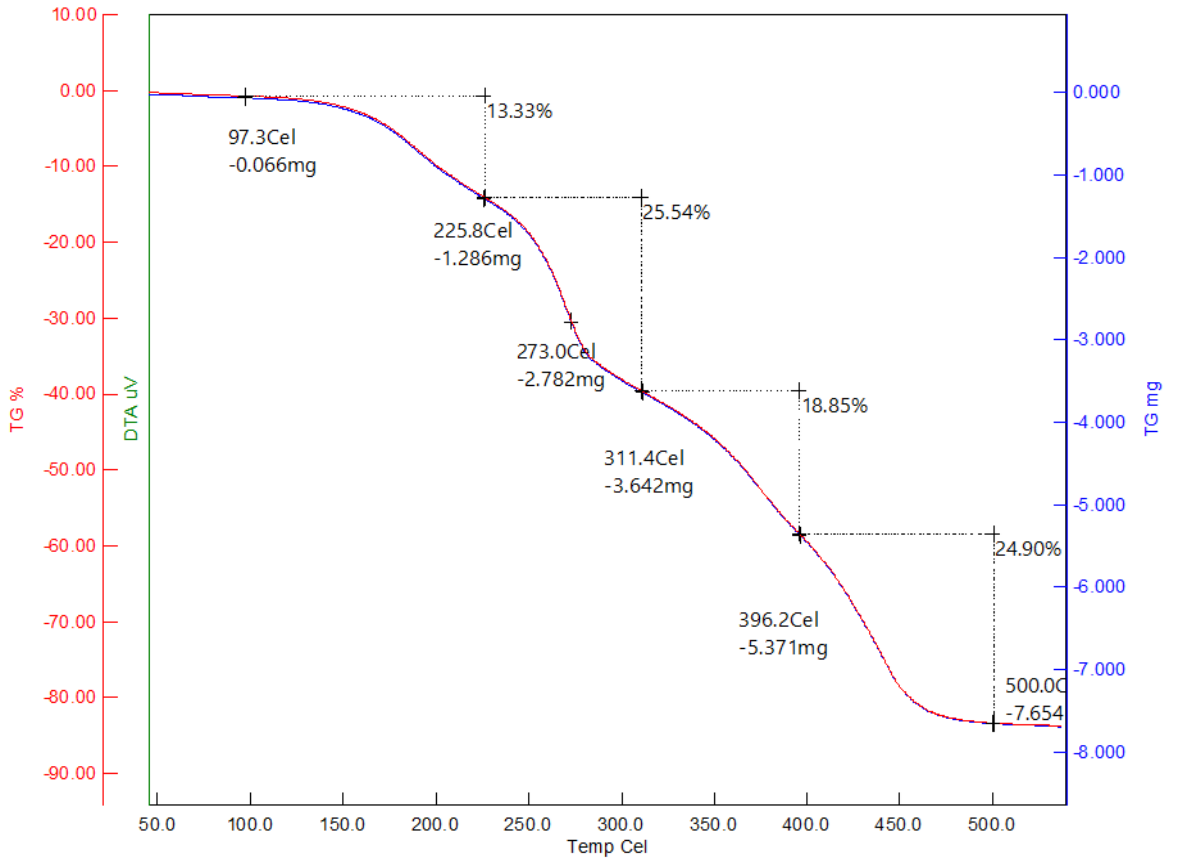
Şekil Ek D. 3. Hidroksile soya yağı kopolimeri (PSb-OH-4-1) TGA analizi.



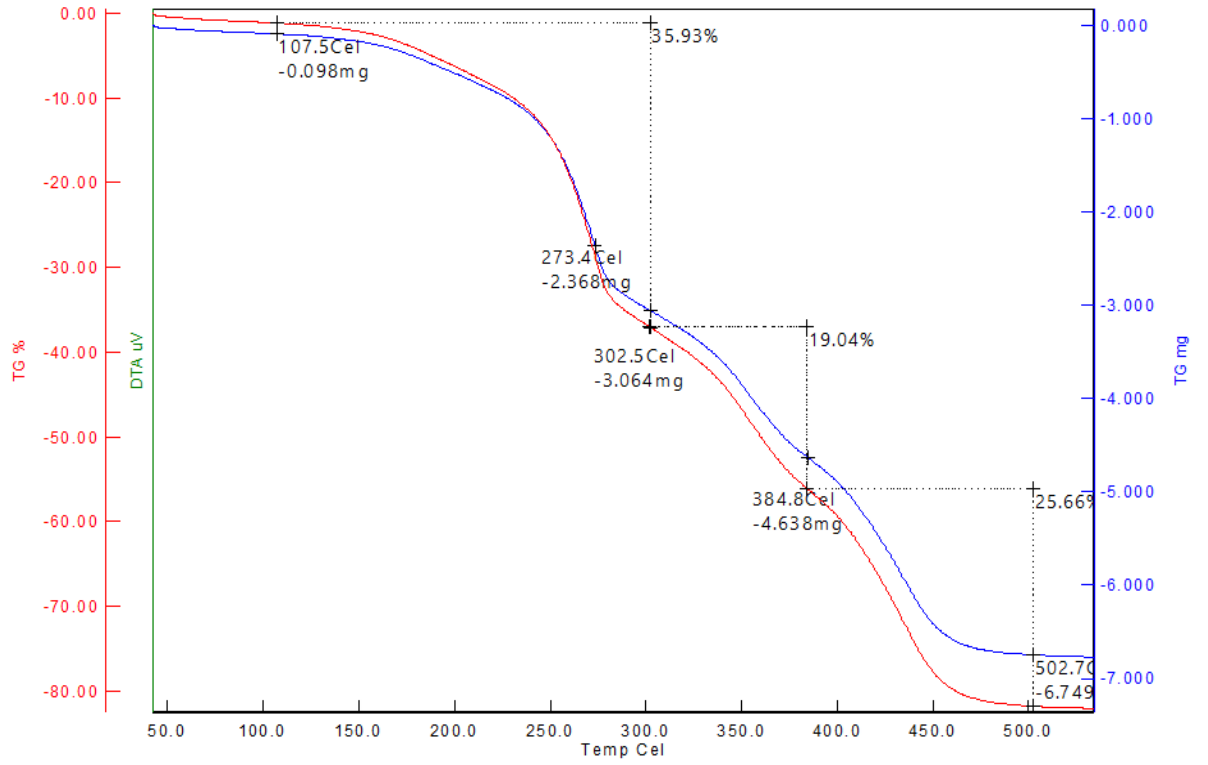
Şekil Ek D. 4. Poliüretan (PU-2) TGA analizi.



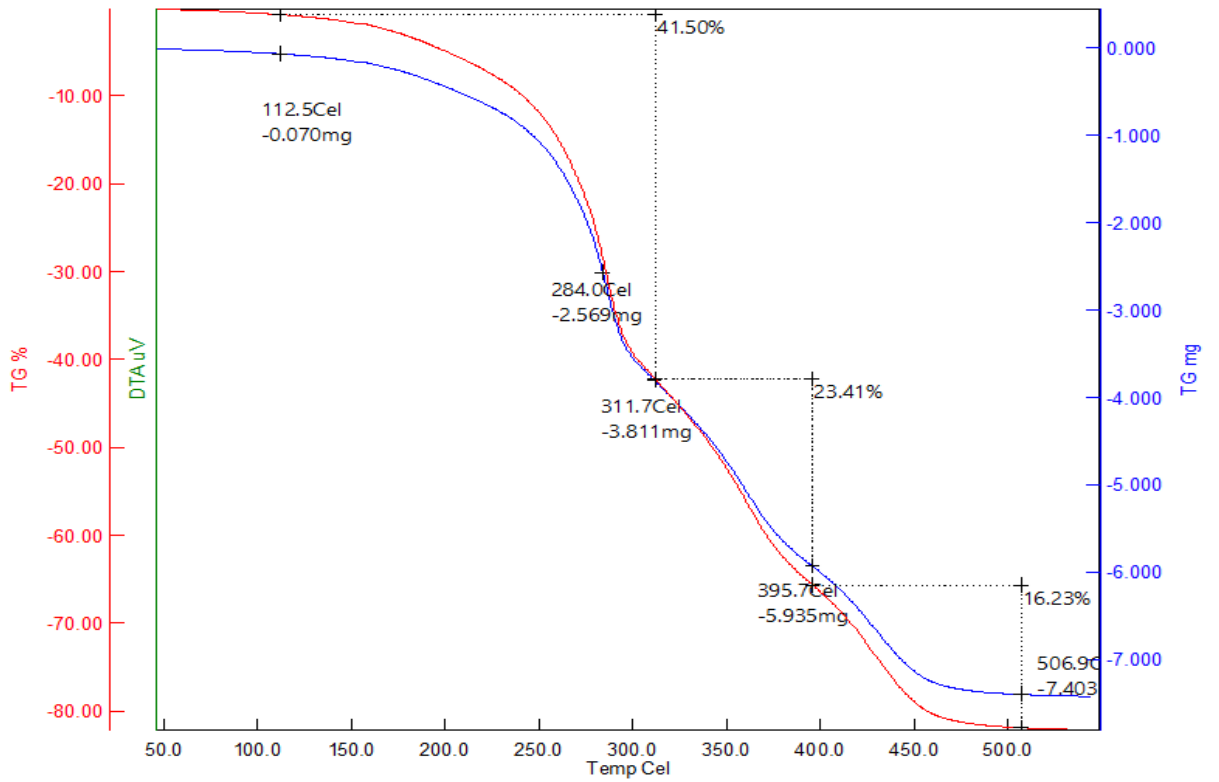
Şekil Ek D. 5. Poliüretan (PU-3) TGA analizi.



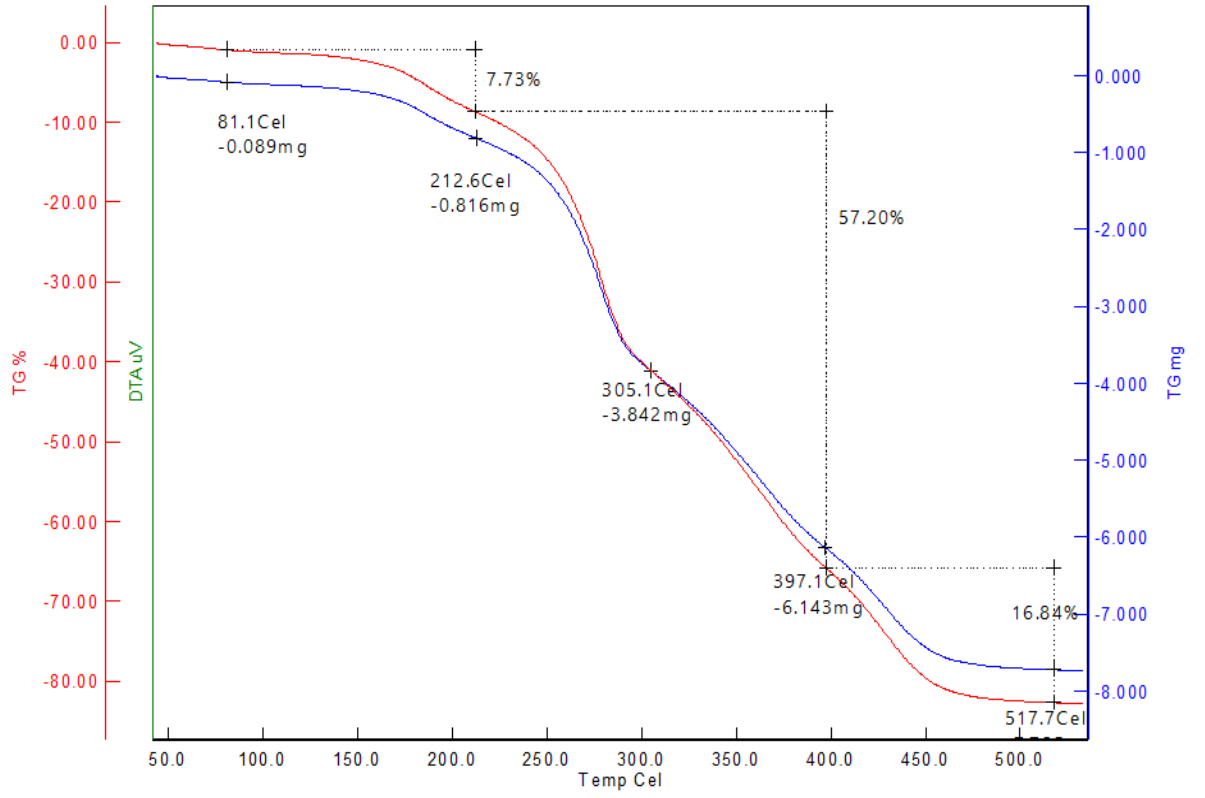
Şekil Ek D. 6. Poliüretan (PU-4) TGA analizi.



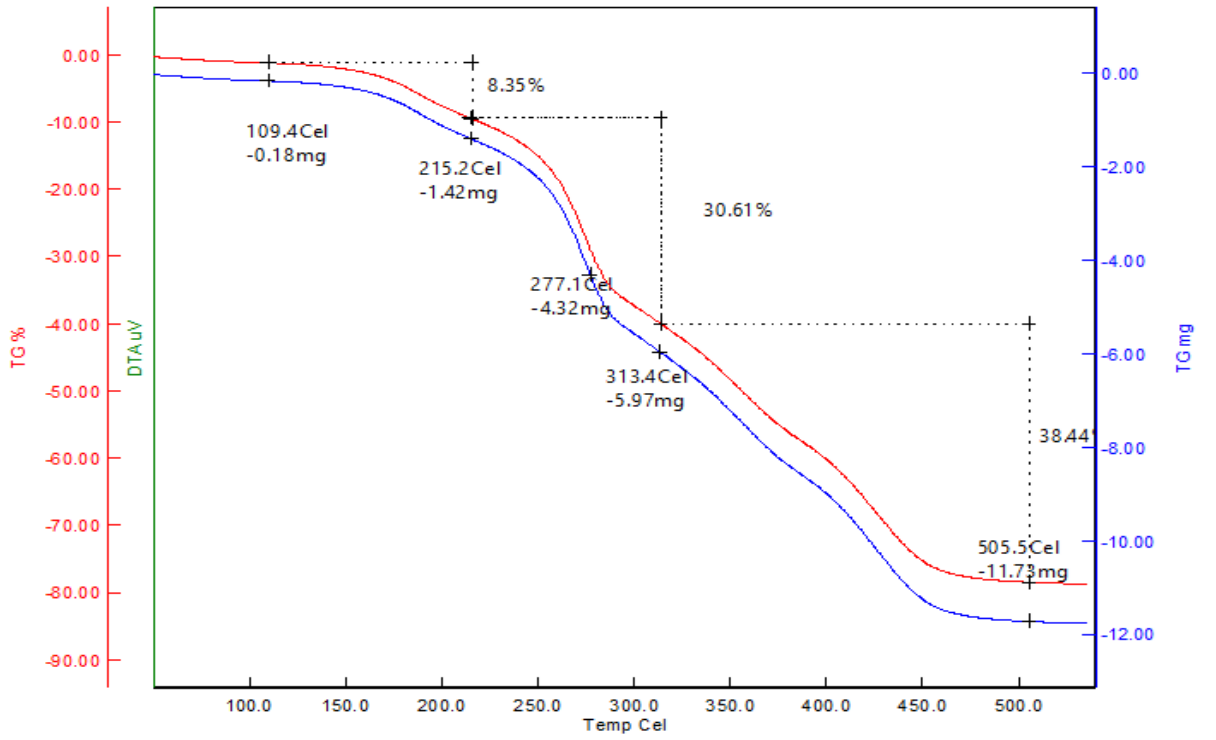
Şekil Ek D. 7. Poliüretan (PU-1-1) TGA analizi.



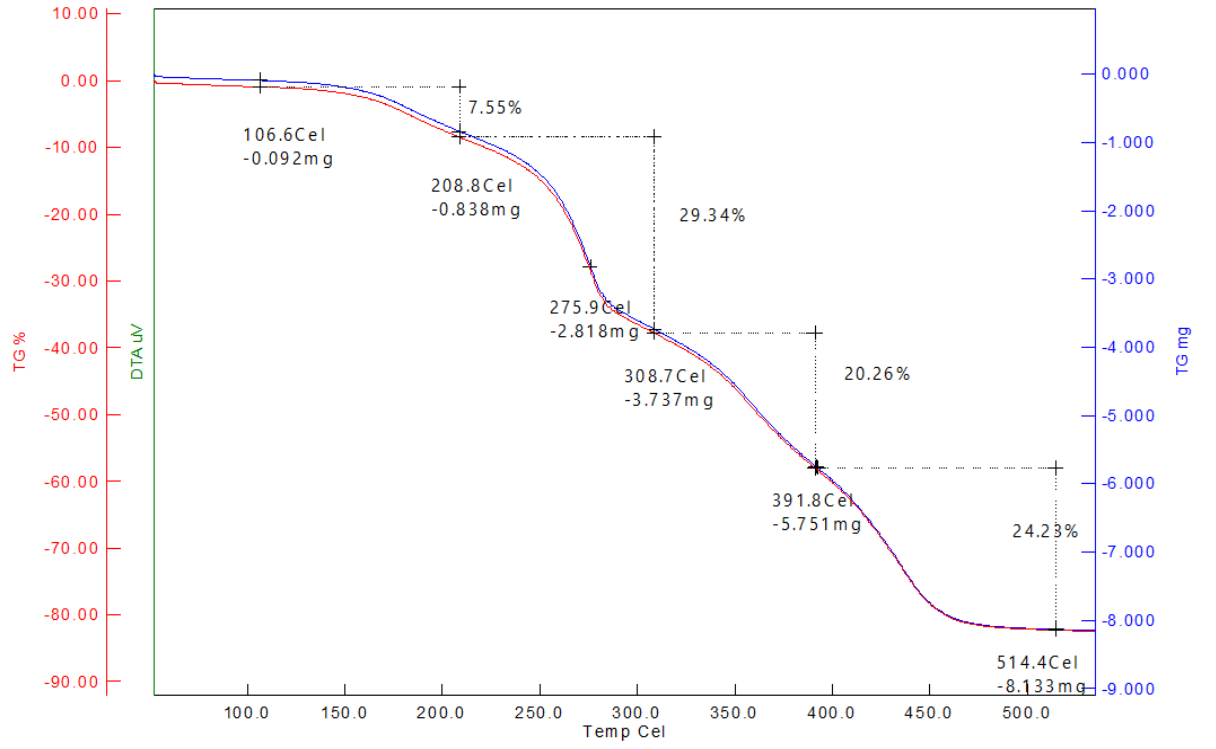
Şekil Ek D. 8. Poliüretan (PU-2-1) TGA analizi.



Şekil Ek D. 9. Poliüretan (PU-3-1) TGA analizi.



Şekil Ek D. 10. Poliüretan (PU-4-1) TGA analizi.

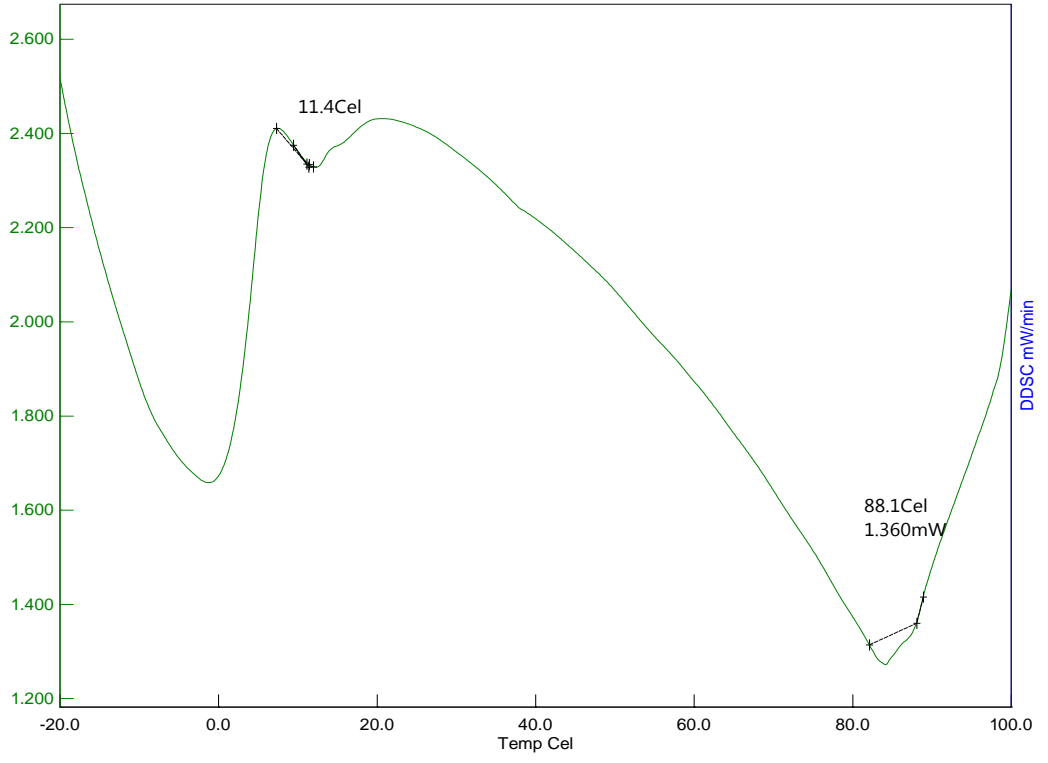


Şekil Ek D. 11. Poliüretan (PU-4-2) TGA analizi.

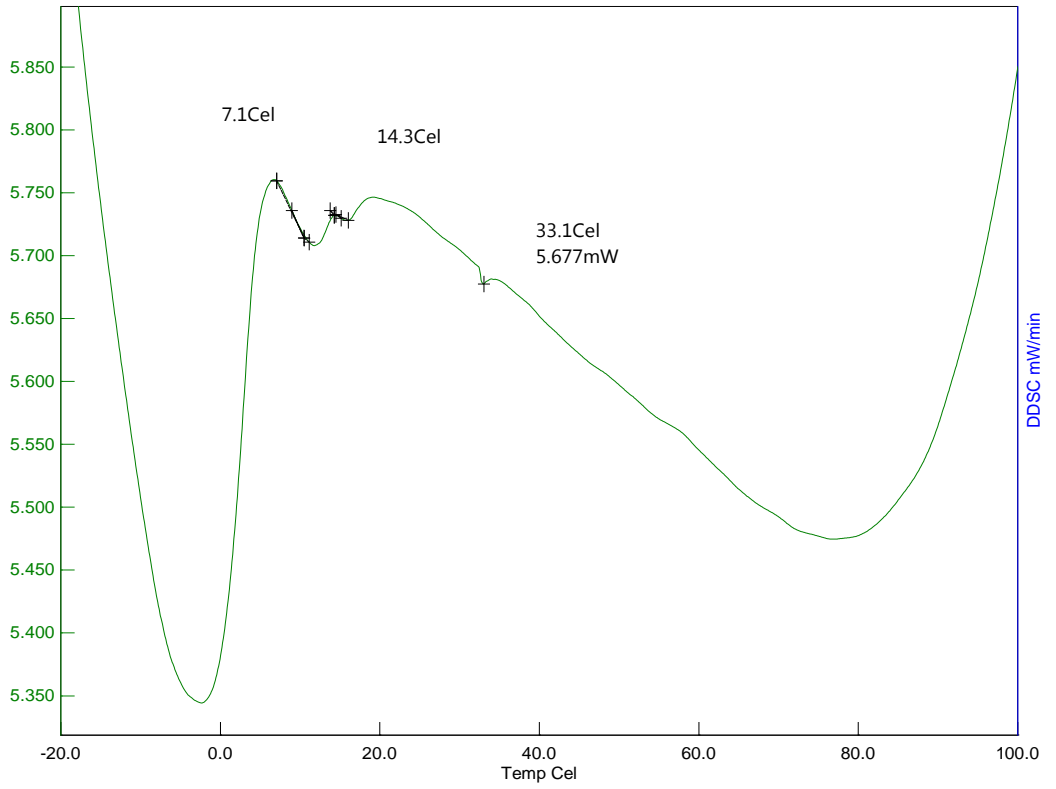


EK AÇIKLAMALAR E.

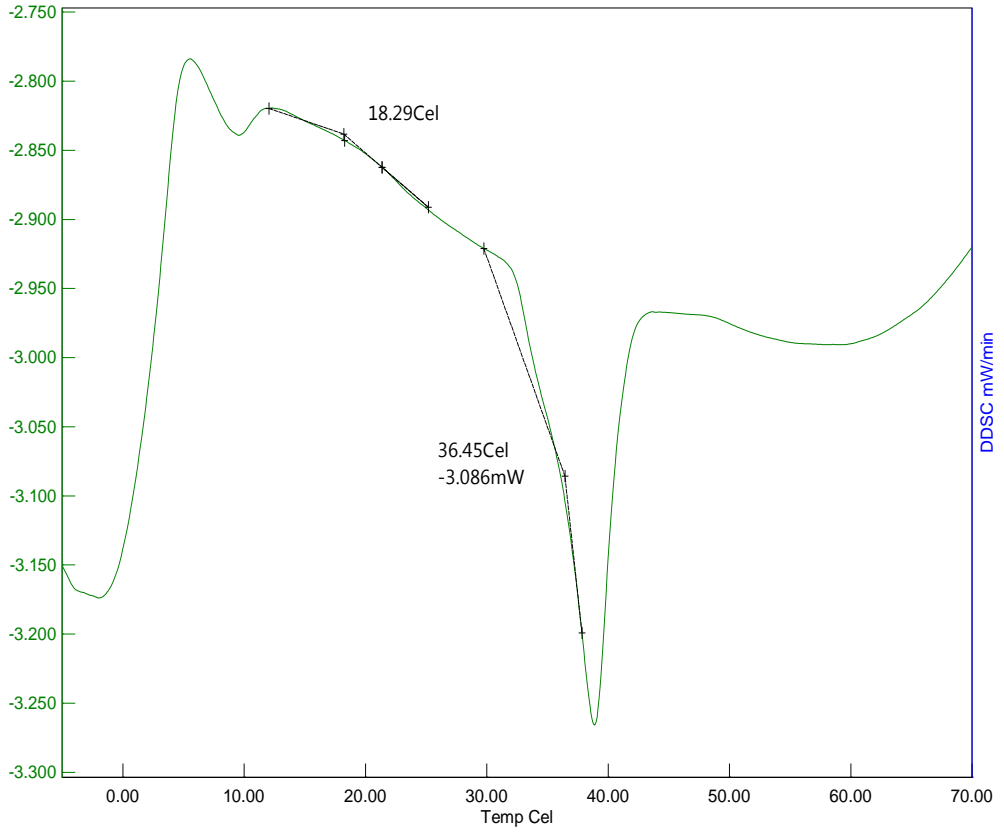
DSC ANALİZLERİ



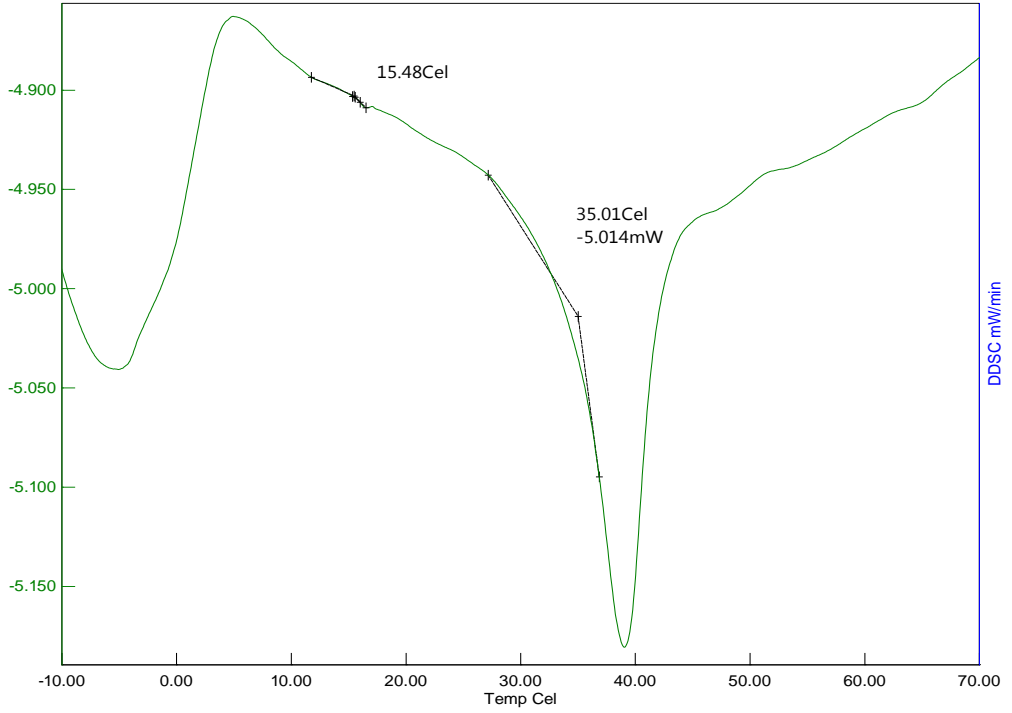
Şekil Ek E. 1. Hidroksile soya yağı kopolimeri (PSb-OH-1-1) DSC Analizi.



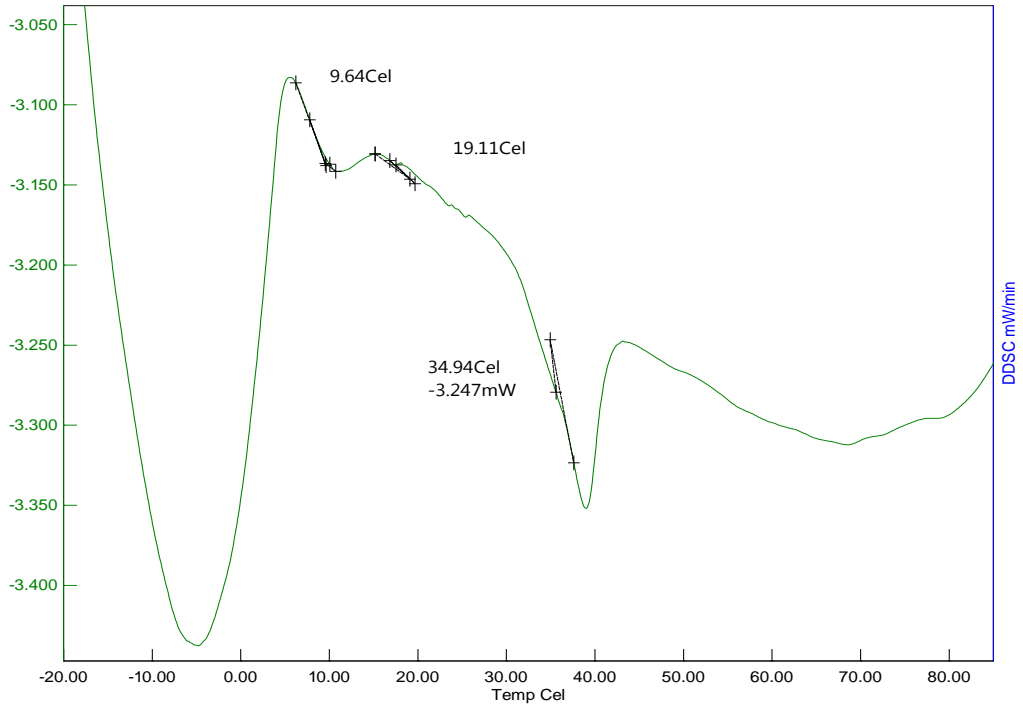
Şekil Ek E. 2. Hidroksile soya yağı kopolimeri (PSb-OH-2-1) DSC analizi.



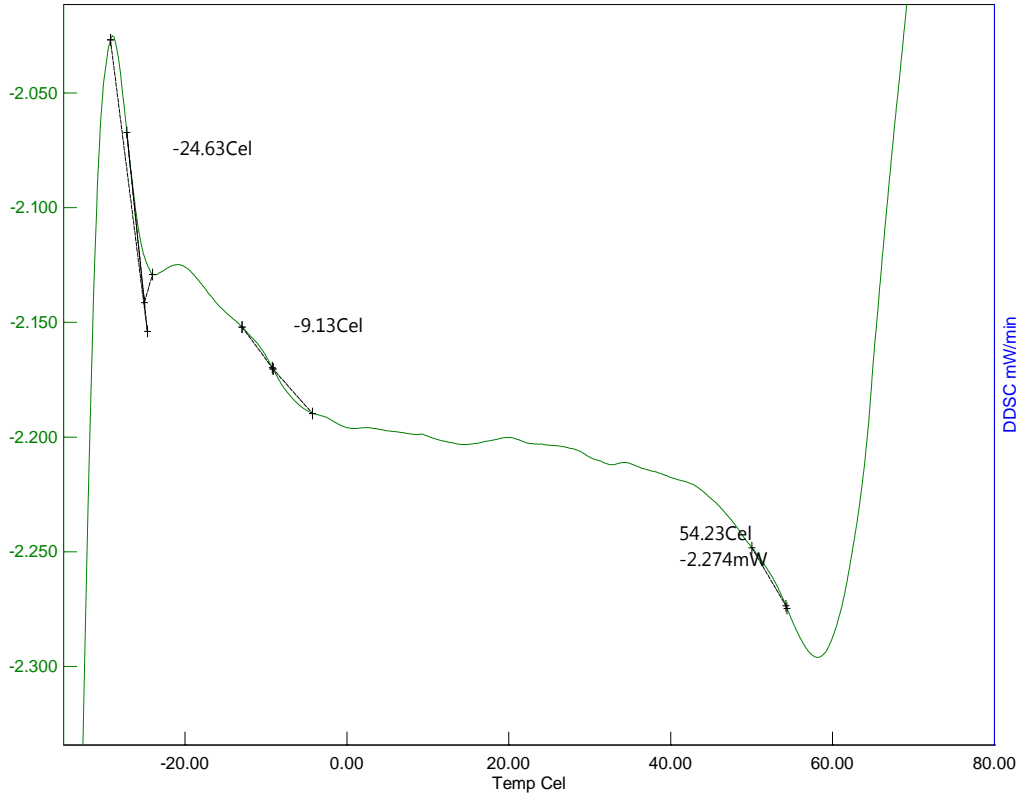
Şekil Ek E. 3. Hidroksile soya yağı kopolimeri (PSb-OH-2-B) DSC analizi.



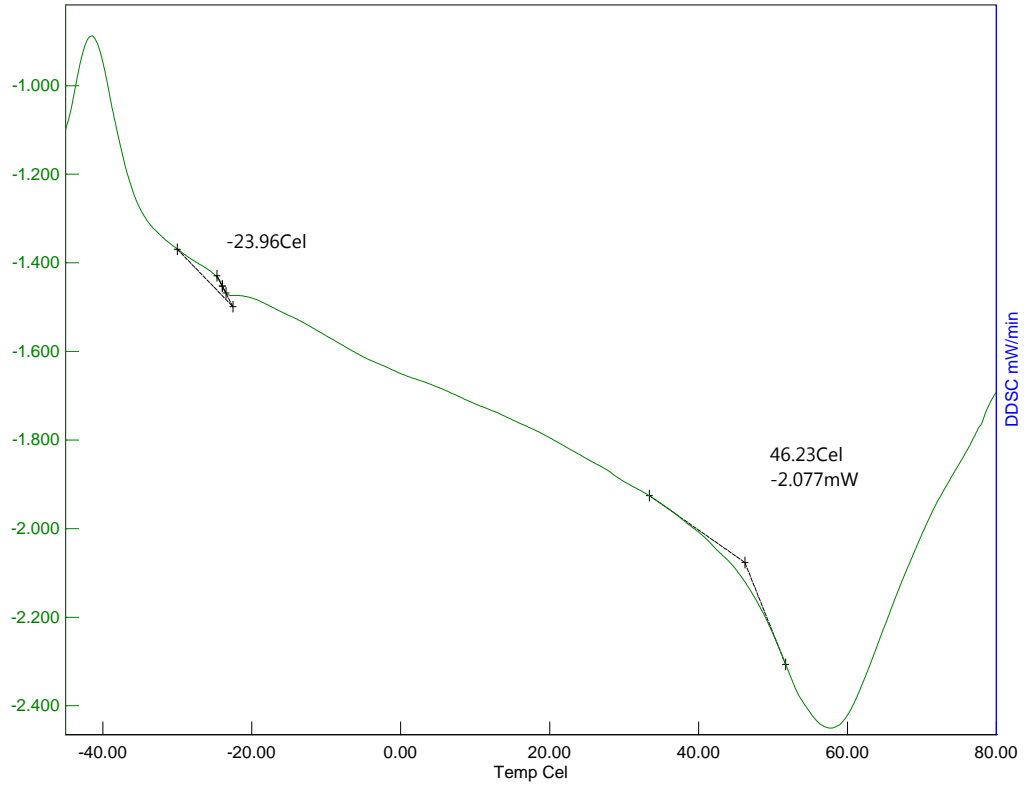
Şekil Ek E. 4. Hidroksile soya yağı kopolimeri (PSb-OH-3-B) DSC analizi.



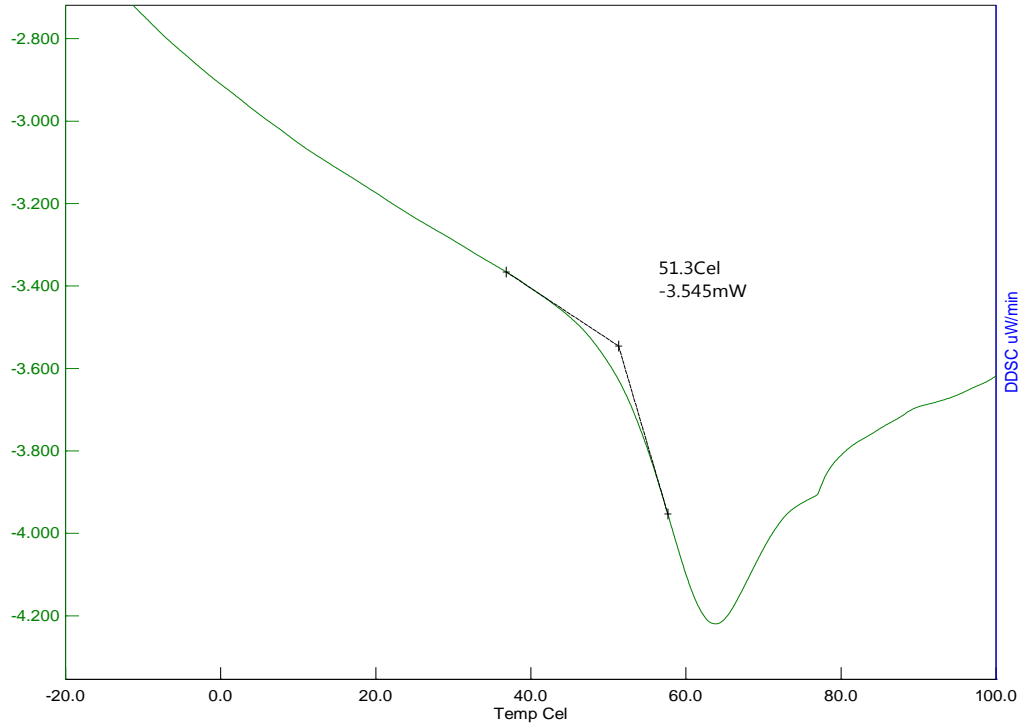
Şekil Ek E. 5. Hidroksile soya yağı kopolimeri (PSb-OH-4-1) DSC analizi.



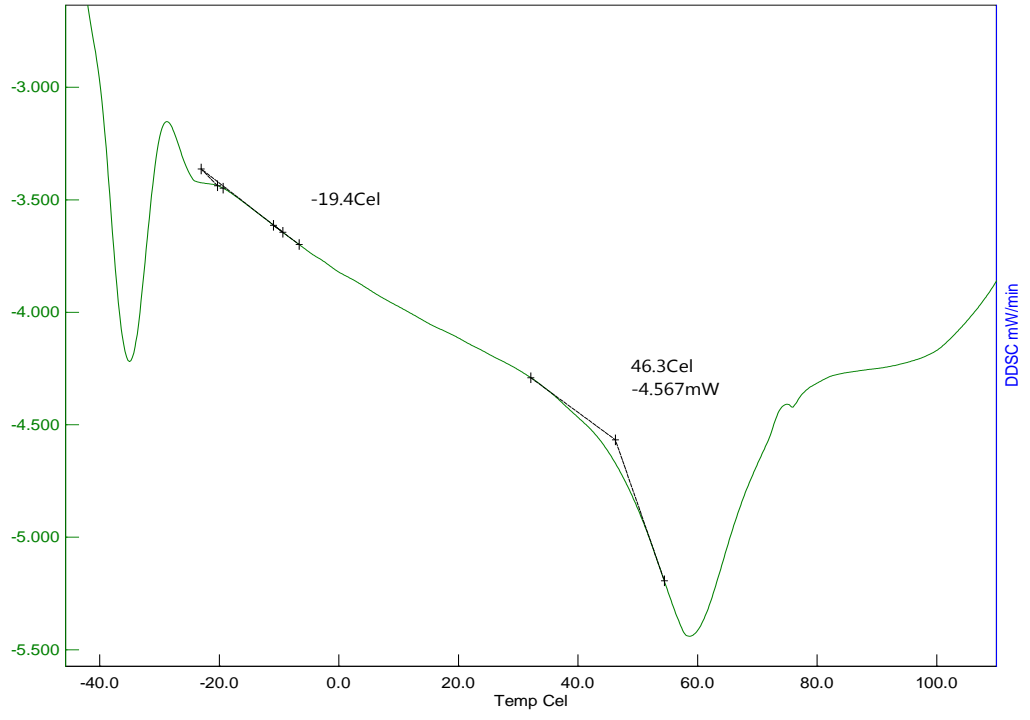
Şekil Ek E. 6. Poliüretan (PU-2) DSC analizi.



Şekil Ek E. 7. Poliüretan (PU-4) DSC analizi.



Şekil Ek E. 8. Poliüretan (PU-4-1) DSC analizi.



Şekil Ek E. 9. Poliüretan (PU-4-2) DSC analizi.

ÖZGEÇMİŞ

Kübra Arıcı 1990 yılında Ankara’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini aynı şehirde tamamladı. 2007 yılında Kalaba Lisesi’den mezun oldu. 2009 yılında Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde öğrenime başlayarak, 2013 yılında iyi bir derece ile mezun oldu. 2013 yılında Karabük Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisans programına başladı ve 2018 yılında tamamladı.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Atapark Mah. 1328. Sok. Bozoğlu apt. no: 7/6 Keçiören/ANKARA
Telefon : (534) 243 5795
E posta : k.arici.1990_02_@hotmail.com